



# Faisabilité de la valorisation des BHpM comme piègeur de polluant (Crvi) et validation comme MTD

Loïc Perrin

## ► To cite this version:

Loïc Perrin. Faisabilité de la valorisation des BHpM comme piègeur de polluant (Crvi) et validation comme MTD. Sciences de l'environnement. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2009. Français. NNT : 2009EMSE0045 . tel-00788091

**HAL Id: tel-00788091**

**<https://theses.hal.science/tel-00788091>**

Submitted on 13 Feb 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° d'ordre : 555 SGE

## THÈSE

présentée par

Loïc PERRIN

pour obtenir le grade de

docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Sciences et Génie de l'Environnement

### **Faisabilité de la valorisation des BHpM comme piègeur de polluant ( $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ) et validation comme MTD**

Soutenue à Saint Etienne, le 09 décembre 2009

#### Membres du jury

Président :	Christian BRODHAG	Directeur de Recherche, ENSM-SE
Rapporteurs :	Jean ROUSSY	Chargé de Mission, EMA
	Noredine ABRIAK	Professeur, ENSM-Douai
Examineurs :	Marie DE ROY	Professeur, Université Blaise Pascal (LMI)
	Nadia SAIYOURI	Maître de Conférences, ECN
Directeur de thèse :	Valérie LAFOREST	Chargée de Recherche-HDR, ENSM-SE
	Jacques BOURGOIS	Professeur, ENSM-SE
Membres invités	Monsieur FRAISSE	Société SFTS

**Spécialités doctorales :**

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX  
 MECANIQUE ET INGENIERIE  
 GENIE DES PROCEDES  
 SCIENCES DE LA TERRE  
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT  
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES  
 INFORMATIQUE  
 IMAGE, VISION, SIGNAL  
 GENIE INDUSTRIEL  
 MICROELECTRONIQUE

**Responsables :**

J. DRIVER Directeur de recherche ☐ Centre SMS  
 A. VAUTRIN Professeur ☐ Centre SMS  
 G. THOMAS Professeur ☐ Centre SPIN  
 B. GUY Maître de recherche ☐ Centre SPIN  
 J. BOURGOIS Professeur ☐ Centre SITE  
 E. TOUBOUL Ingénieur ☐ Centre G2I  
 O. BOISSIER Professeur ☐ Centre G2I  
 JC. PINOLI Professeur ☐ Centre CIS  
 P. BURLAT Professeur ☐ Centre G2I  
 Ph. COLLOT Professeur ☐ Centre CMP

**Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)**

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Génie Industriel	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	DF
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSÉ	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	MR	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 1	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	DF
THOMAS	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 0	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

**Glossaire :**

PR 0 Professeur classe exceptionnelle  
 PR 1 Professeur 1<sup>ère</sup> catégorie  
 PR 2 Professeur 2<sup>ème</sup> catégorie  
 MA(MDC) Maître assistant  
 DR (DR1) Directeur de recherche  
 Ing. Ingénieur  
 MR(DR2) Maître de recherche  
 CR Chargé de recherche  
 EC Enseignant-chercheur  
 IGM Ingénieur général des mines

**Centres :**

SMS Sciences des Matériaux et des Structures  
 SPIN Sciences des Processus Industriels et Naturels  
 SITE Sciences Information et Technologies pour l'Environnement  
 G2I Génie Industriel et Informatique  
 CMP Centre de Microélectronique de Provence  
 CIS Centre Ingénierie et Santé

# REMERCIEMENTS

Cette page est sûrement celle que je redoutais le plus car n'oubliez personne n'est pas chose facile surtout lorsque autant de monde est intervenu de près ou de loin au cours de ces 3 ans. Donc je me lance !!!

Je tiens tout d'abord à remercier Didier Graillot, directeur du laboratoire Sciences, Information et Technologie pour l'environnement (SITE) à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne (ENSM-SE) pour m'avoir permis de réaliser mes travaux de recherche au sein de son laboratoire ainsi que ces précieux conseils durant de nombreuses discussions. Je voudrais également remercier, Gérard Thomas puis Christophe Pijolat, directeur successif de SPIN à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, de m'avoir permis de mener une grande partie de mes recherches au sein du laboratoire SPIN.

Je présente toute ma reconnaissance à Jean Roussy et Nor-Edine Abriak d'avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Leurs remarques et suggestions lors de la lecture de mon rapport m'ont permis d'apporter des améliorations à la qualité de ce dernier.

Merci aussi à Marie-Elisabeth De Roy et Nadia Saiyouri d'avoir accepté d'être membres du jury en tant qu'examinateurs.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Christian Brodhag, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse de doctorat.

Je tiens aussi à remercier Messieurs Fraisse, d'avoir accepté de faire parti de ce jury et pour leur contribution et leur disponibilité tout au long de ces trois années.

Je voudrais manifester ma reconnaissance à ma directrice de thèse, Valérie Laforest, pour son suivi, sa disponibilité sans faille, son soutien et ses conseils durant ces 3 années de thèse. J'adresse également un remerciement à Jacques Bourgois, mon directeur de thèse pour sa confiance durant ces années de recherche et son accueil.

Je remercie tout particulièrement pour leur précieuse aide conseils et leur participation active dans mon projet de recherche le personnel de SPIN (Marie-Claude, Frédéric, Olivier, ) , le personnel du LMI (Marie, Claude, Fabrice, Rodolphe, ) et Alain de l'IUT de Saint Etienne.

Je remercie également tous les membres du centre SITE (Florent, Hervé, Roland, Eric, ) pour leur implication ainsi que pour tous les moments agréables. Une pensée particulière pour Christiane et Zahia, les piliers de SITE : merci pour votre accueil, votre gentillesse et votre écoute. Merci à mes fidèles compagnons de route : Mamy, Aurélien, Georges, Fréd, Maud et à tous mes amis qui ont été présents durant ces 3 années, qui n'ont pas hésité à m'aider, me soutenir, m'héberger lors des déplacements. J'espère qu'ils se reconnaîtront. C'est difficile d'exprimer sa reconnaissance en quelques lignes mais tout simplement merci pour tous les instants de fou-rires, les moments de détente, les discussions et votre compréhension.

Je tiens à remercier particulièrement ma collègue de bureau : Natacha pour son écoute, nos discussions, sa patience, sa bonne humeur, sa sincérité et tous les moments de partage qui ont été précieux à la bonne réussite de mon projet de recherche. J'espère qu'un jour RLP rouvrira ces portes Collègue !

Je voudrais aussi remercier à toutes les personnes de m'avoir aidé et qui n'en ont même pas conscience : Décibel, Saez, Noir Désir, Brel, Brassens, . Merci à eux !!!

Merci aux personnes qui liront peut être un jour ce manuscrit.

Un grand merci à ma famille de m'avoir soutenu continuellement lors de cette thèse et de m'avoir encouragé que ce soit dans les moments difficiles comme dans les bons.

Je tiens finalement à remercier Anne d'avoir subi la dure épreuve de la relecture de ce manuscrit et de m'avoir boosté constamment. Merci pour tous tes bons petits plats, ton soutien sans faille, tes conseils avisés lors de la rédaction et pour tous les moments que nous avons partagé.

## RESUME

Le secteur du traitement de surfaces produit un tonnage important de boues d'hydroxydes métalliques (200 ktonnes) lors de la dépollution par précipitation de leurs effluents liquides chargés en métaux lourds. Généralement les boues polymétalliques (sans espèces majoritaires) sont très peu valorisées du fait de leur versatilité importante en teneur métallique et sont donc, pour la plupart d'entre elles envoyées en centre d'enfouissement. Notre étude concerne la valorisation de ces boues comme adsorbant afin de fixer les espèces polluantes contenues dans les effluents industriels. Le polluant choisi pour cette étude préliminaire est le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Différents paramètres expérimentaux (nature chimique de la boue, rapport solide / liquide, concentration du polluant, granulométrie, ...) ont été étudiés ainsi que deux méthodes de sorption (en batch agité et en batch percolant). Il a été montré que les boues d'hydroxydes polymétalliques ont de grandes capacités d'adsorption (jusqu'à 95 % d'élimination du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  après 20 minutes de mise en contact) selon les conditions expérimentales. De plus, il s'est avéré que les capacités de lixiviation peuvent être importantes (jusqu'à 50 % du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  adsorbé est relargué) selon les paramètres testés. Les propriétés de sorption ont été comparées à celles des hydroxydes doubles lamellaires (HDL), pouvant être considérés comme une boue synthétique parfaite. La comparaison des propriétés de ces composés ont permis d'observer des capacités d'adsorption similaires (95 % d'élimination du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  initial) tandis que les capacités de lixiviation des HDL dans les conditions testées sont d'au maximum 10 %). Cette étude a été complétée par l'évaluation du procédé Val-Boue au regard des Meilleures Techniques Disponibles. La conclusion de cette étude comparative de notre procédé au procédé de déchromatation classique est que Val-Boue est une technique émergente candidate aux MTD.

Mots clés : traitement de surfaces, boue d'hydroxydes métalliques, sorption,  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , Hydroxyde Double Lamellaire, Meilleure Technique Disponible



## ABSTRACT

The metal finishing produces a significant quantity of metal hydroxide sludge (200 ktons) through precipitation treatment of their heavy metals charged liquid effluents. Generally, polymetallic sludge (without any majority species) are not given a great value because of their significant versatility in terms of metal content and are therefore sent in burying centers. This study refers to the promotion as adsorbent of these sludge to attach pollutants contained in industrial effluents. The pollutant of choice for this preliminary study is  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . A number of experimental parameters (chemical nature of the sludge, solid / liquid ratio, granulometry□ ) and two sorption methods (in stirring batch and in percolant batch) have been studied. It has been established that metal hydroxide sludge have significant adsorption capacities (elimination of up to 95 % of  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  after 20 minutes of contact), depending on the experiment conditions. Furthermore, lixiviation capacities turned out to be potentially significant (up to 50% of the adsorbed  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  is eventually released) according to the tested parameters. The sorption properties are compared to those of layered double hydroxides (LDH), that can be considered a perfect synthetic sludge. Similar adsorption capacities have been observed by comparison of the properties of these components (elimination of 95% of the initial  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ), however the lixiviation capacities of LDH in the tested conditions are 10% max. this study has been completed by the assessment of the Val-Boue process against Best Available Techniques. The conclusion of this comparative study of this process and the classic dechromatisation technique is that Val-Boue is an emergent technique, candidate for BAT.

Keywords : metal finishing, metal hydroxide sludge, sorption, Layered Double Hydroxide, Best Available Techniques





# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>3</b>
<b>Partie I : Description de l'état de l'art et du secteur visé.....</b>	<b>7</b>
<b>I) Le traitement de surfaces : problématique et enjeux .....</b>	<b>7</b>
I.1) Généralités .....	7
I.1.1) Description du secteur .....	7
I.1.2) Le traitement de surfaces en voie aqueuse.....	9
I.2) Problématique environnementale et enjeux réglementaires .....	11
I.2.1) Problématique environnementale .....	11
I.2.2) Enjeux réglementaires .....	14
I.2.3) Le chrome hexavalent.....	16
I.2.3.1) Caractéristiques principales .....	17
I.2.3.2) Différentes espèces de chrome.....	17
I.2.3.3) Réglementation .....	18
<b>II) Le traitement des rejets.....</b>	<b>19</b>
II.1) La STEP physico-chimique .....	19
II.2) Voie d'élimination et de valorisation des Boues d'Hydroxydes Métalliques .....	23
<b>III) La sorption .....</b>	<b>28</b>
III.1) Généralités.....	28
III.2) Adsorption Liquide/Solide .....	29
III.2.1) La physisorption .....	29
III.2.2) La chimisorption .....	29
III.2.3) Isotherme de Langmuir .....	30
III.2.4) Isotherme de Freundlich.....	30
III.2.5) Représentation graphique des isothermes de Freundlich et exploitation .....	31
III.2.6) Paramètres influençant l'adsorption .....	32
III.3) La désorption (ou lixiviation).....	32
III.3.1) Facteurs influençant la lixiviation.....	33
III.3.2) Tests de lixiviation.....	34
III.3.2.1) Batch agité.....	35
III.3.2.2) Batch percolant.....	35

<b>IV) Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) : ou boues synthétiques de laboratoire.....</b>	<b>36</b>
IV.1) Généralités .....	36
IV.1.1) Caractéristiques physiques .....	36
IV.1.2) Caractéristiques chimiques.....	38
IV.1.3) Propriétés fondamentales des HDL .....	38
IV.1.4) Domaines d'application .....	39
IV.1.5) Méthodes de synthèse des HDL .....	40
IV.1.6) Limites de leur application.....	41
IV.2) Sorption sur HDL .....	41
<b>V) Conclusion.....</b>	<b>43</b>
<b>VI) Problématique et objectif de la thèse.....</b>	<b>44</b>
<b>Partie II : Matériels et Méthodes .....</b>	<b>49</b>
<b>I) Matériels.....</b>	<b>50</b>
I.1) Montage d'adsorption/lixiviation.....	50
I.1.1) en batch agité.....	51
I.1.2) par percolation.....	51
I.2) Synthèse d'Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL).....	52
I.3) Moyens analytiques.....	53
<b>II) Méthodes.....</b>	<b>53</b>
II.1) Protocole de synthèse des HDL .....	53
II.1.1) Synthèse des HDL.....	53
II.1.2) Paramètres de synthèse.....	56
II.1.3) Plan d'expériences.....	57
II.2) Echantillonnage des boues .....	59
II.2.1) Echantillonnage.....	60
II.2.2) Protocole de réduction.....	60
II.2.3) Protocole de dissolution des BHpM.....	61
II.3) Protocoles d'adsorption/lixiviation sur les boues .....	62
II.3.1) Protocole d'adsorption.....	62
II.3.1.1) En batch agité .....	62
II.3.1.2) En batch percolant .....	63
II.3.2) Protocole de lixiviation.....	67

II.3.2.1) En batch agité .....	67
II.3.2.2) En batch percolant .....	68
II.4) Protocole d'adsorption/lixiviation à pH constant pour les boues .....	68
II.5) Protocole d'adsorption/lixiviation pour les HDL .....	70
II.5.1) Protocole d'adsorption.....	70
II.5.2) Protocole de lixiviation.....	70
<b>III) Conclusion .....</b>	<b>71</b>
<b>Partie III : Résultats et Discussions .....</b>	<b>75</b>
<b>I) Résultats expérimentaux obtenus sur les boues industrielles.....</b>	<b>76</b>
I.1) Adsorption et Lixiviation.....	76
I.1.1) en batch agité.....	76
I.1.1.1) Adsorption .....	76
I.1.1.1.1) Etude cinétique selon la nature chimique de la boue.....	76
I.1.1.1.2) Etude cinétique selon la masse de la boue .....	78
I.1.1.1.3) Etude cinétique selon la concentration initiale en Cr <sup>VI</sup> .....	79
I.1.1.1.4) Effet de la granulométrie et de la concentration initiale en Cr <sup>VI</sup> sur le taux de sorption.....	81
I.1.1.1.5) Effet de la température et de la concentration initiale en Cr <sup>VI</sup> sur le taux de sorption.....	84
I.1.1.1.6) Effet du taux d'humidité sur le taux de sorption .....	86
I.1.1.1.7) Effet de divers paramètres sur le taux d'abattement.....	87
I.1.1.1.8) Adsorption à pH constant.....	88
I.1.1.2) Lixiviation.....	89
I.1.1.2.1) Lixiviation avec de la boue « brute ».....	89
I.1.1.2.1) Lixiviation avec de la boue encapsulée .....	93
I.1.2) Par percolation.....	96
I.1.2.1) Adsorption et lixiviation.....	96
I.1.2.1.1) Adsorption.....	96
I.1.2.1.2) Lixiviation .....	100
I.1.2.2) Adsorption en cycle.....	102
I.1.2.3) Adsorption en boucle .....	103
I.2) Méthodes d'échantillonnage .....	105
I.2.1) Influence de l'échantillonnage sur la capacité d'adsorption des boues.....	105

I.2.2) Influence de la prise de l'échantillon sur la composition des boues .....	109
<b>II) Résultats expérimentaux obtenus avec les boues d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL) .....</b>	<b>111</b>
II.1) Résultats des synthèses en laboratoire .....	111
II.2) Adsorption et Lixiviation .....	113
II.2.1) Adsorption sur des HDL synthétisés .....	113
II.2.1.1) Elimination du Cr <sup>VI</sup> par les HDL synthétisés .....	113
II.2.1.2) Répétabilité des propriétés d'adsorption du Cr <sup>VI</sup> par les HDL synthétisés .....	116
II.2.2) Lixiviation .....	118
<b>III) Comparaison et discussion des résultats obtenus sur les boues et sur les HDL .....</b>	<b>123</b>
III.1) En terme de structure .....	123
III.2) En terme de capacité d'adsorption .....	133
III.3) En terme de capacité de lixiviation .....	141
<b>IV) Conclusion .....</b>	<b>142</b>
<b>Partie IV : Validation de la technique Val-Boue comme Meilleure Technique Disponible (MTD) .....</b>	<b>147</b>
<b>I) Qu'est-ce qu'une MTD ? .....</b>	<b>148</b>
I.1) Définition des MTD .....	148
I.2) Enjeux liés au concept de MTD .....	149
I.3) Des MTD aux BREFs .....	150
<b>II) Outils d'aides à l'évaluation des performances environnementales des MTD .....</b>	<b>152</b>
II.1) les 12 considérations .....	152
II.2) La méthode L-BAT .....	153
II.2.1) Généralités .....	153
II.2.2) Présentation de l'approche théorique .....	154
II.3) La méthode Zéro Plus .....	156
II.4) La méthodologie proposée .....	158
<b>III) Description des procédés .....</b>	<b>163</b>
III.1) Description du procédé de déchromatation physico-chimique .....	163
III.2) Description du procédé Val-Boue .....	165
<b>IV) Evaluation qualitative des performances environnementales du procédé Val-Boue par rapport au procédé classique de déchromatation .....</b>	<b>168</b>
IV.1) objectif « prévenir et limiter les impacts environnementaux » .....	169

IV.2) objectif : « prévenir les risques ».....	170
IV.3) objectif : « faisabilité économique ».....	170
IV.4) objectif « performance technique » .....	171
<b>V) Synthèse et Conclusion .....</b>	<b>171</b>
<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>177</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>185</b>
<b>Annexe 1: Récapitulatif des différents types de rinçage .....</b>	<b>199</b>
<b>Annexe 2: Différents tests de lixiviation existants .....</b>	<b>200</b>
<b>Annexe 3: Descriptions des paramètres caractérisant les principaux tests de lixiviation.....</b>	<b>202</b>
<b>Annexe 4: Capture d'écran du logiciel Labwordsoft .....</b>	<b>205</b>
<b>Annexe 5: Synthèse de boue (pilote + filtre presse).....</b>	<b>206</b>
<b>Annexes 6: Plan d'expériences .....</b>	<b>209</b>
<b>Annexe 7: Protocole de fabrication des « billes de boue d'hydroxydes métalliques » .....</b>	<b>210</b>
<b>Annexe 8: Linéarisation des isothermes de Freundlich et de Langmuir .....</b>	<b>212</b>
<b>Annexe 9: Extrait du tableau des termes classés en quatre niveaux principaux pour la caractérisation de la performance environnementale des techniques .....</b>	<b>213</b>
<b>Annexe 10: Association des 12 considérations aux critères et indicateurs d'évaluation des MTD.....</b>	<b>214</b>
<b>Annexe 11: Catégorie, considérations de l'annexe IV de l'IPPC et leurs indicateurs adaptés au secteur du traitement de surfaces extrait de Zéroplus (2009) .....</b>	<b>215</b>



# LISTE DES ABREVIATIONS

AOX : Composé organohalogéné  
ATD : Analyse Thermique Différentielle  
ATG : Analyse Thermo-Gravimétrique  
BAT: Best Available Technique  
BB : Big Bag  
BHpM : Boue d'Hydroxydes polyMétalliques (appelées aussi Boue d'Hydroxydes Métalliques)  
B.R : Bain de Rinçage  
BREF: document de référence des MTD  
 $C_e$ : concentration à l'équilibre  
C.E.A: Capacité d'Echange Anionique  
CET: Centre D'Enfouissement Technique  
 $C_i$  : concentration initiale  
 $C_m$  : capacité d'adsorption  
COT : Carbone Organique Total  
 $C_s$  : quantité d'adsorbat retenue sur la structure adsorbante  
CSDU : Centre de Stockage de Déchets Ultimes  
DCO : Demande Chimique en Oxygène  
D.D : Déchet Dangereux  
D.I : Déchet Inerte  
D.M : Dépôt Métallique  
D.N.D : Déchet Non Dangereux  
DRX : Diffraction des Rayons X  
E-IPPC-B : Bureau Européen de l'IPPC  
EPE : Evaluation de la performance Environnementale  
HDL : Hydroxyde Double Lamellaire  
HT : Hydrotalcite  
ICP : Inductively Coupled Plasma (torche à plasma)  
ICPE : Installation Classée pour la Protection de l'Environnement  
IPPC : Integrated Pollution Prevention and Control  
 $K_f$  : pouvoir adsorbant du support  
L : énergie d'adsorption  
L-BAT : Local-Best Available Techniques  
MASIT : Multicriteria Analysis for Sustainable Industrial Technologies  
MES: Matière En Suspension  
MTD: Meilleure Technique Disponible  
 $n_f$ : affinité adsorbat/adsorbant  
ONG: Organisme Non Gouvernemental  
R: rapport des métaux divalents sur les métaux trivalents  
RoHS : Restriction of Hazardous Substances  
STEP : Station d'épuration  
SESSI : Service des Etudes et Statistiques Industrielles  
STM : Surface Treatment of Metals  
TWG : Technical Working Group (groupe de travail technique)  
VHU : Véhicule Hors d'Usage  
x : densité de charge  
 $\Omega$  : rapport de la quantité de Zinc sur la quantité de Nickel





# LISTE DES FIGURES

Figure 1: Secteurs industriels principalement concernés par le traitement de surfaces [SATS, 2004] .....	7
Figure 2: Quelques chiffres concernant le traitement de surfaces .....	8
Figure 3: Répartition par type de traitement de surfaces [SESSI, 2005].....	9
Figure 4: Schéma d'une chaîne de traitement de surfaces .....	9
Figure 5: Impacts potentiels du traitement de surfaces sur le milieu récepteur et actions correctives mises en œuvre [Tatangelo, 2006] d'après [Laforest, 1999] .....	10
Figure 6: Répartition des déchets générés par les ateliers de traitement de surfaces [Ademe, 2008] .....	13
Figure 7: Diagramme d'équilibre tension-pH du système chrome-eau, à 25°C [Pourbaix, 1974] .....	17
Figure 8: Principe d'une station de traitement physico-chimique des effluents [Laforest, 1999] .....	20
Figure 9: Zone de précipitation des principaux métaux d'après L. Hartinger [SITS, 2002].....	21
Figure 10: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles [Giles, 1960].....	31
Figure 11: Schéma d'une couche octaédrique .....	37
Figure 12: Structure générale d'un HDL.....	37
Figure 13: Résumé de la problématique .....	44
Figure 14: Représentation schématique des deux étapes expérimentales .....	50
Figure 15: Illustration de la table multiagitation lors d'une expérience d'adsorption/lixiviation en batch agité .....	51
Figure 16: Expérience en Batch percolant.....	51
Figure 17: Illustration du montage de synthèse d'HDL.....	52
Figure 18: Protocole de synthèse des HDL .....	56
Figure 19: Schéma des prises d'échantillons.....	60
Figure 20: Protocole d'échantillonnage et de réduction des boues d'hydroxydes métalliques.....	61
Figure 21: Représentation d'une colonne constituée des cinq couches.....	64
Figure 22: Schéma de l'adsorption en batch percolant cyclique .....	65
Figure 23: Schéma du batch percolant en boucle.....	66
Figure 24: Montage pour les tests à pH constant .....	69

Figure 25: Cinétique pour une masse de 1250 mg de la boue S (humide) et V1 pour 25 mL d'une solution de $\text{Cr}^{\text{VI}}$ à $14 \text{ mg.L}^{-1}$ .....	77
Figure 26: Cinétiques de la boue V1 pour différentes masses et pour 25 mL d'une solution de $\text{Cr}^{\text{VI}}$ à $14,4 \text{ mg.L}^{-1}$ et pour deux temps .....	78
Figure 27: Cinétiques de la boue V1 pour une masse de 500 mg et pour 25 mL d'une solution à différentes concentrations en $\text{Cr}^{\text{VI}}$ .....	80
Figure 28: Cinétique pour une masse de 1250 mg de la boue S et pour 25 mL d'une solution à différentes concentrations en $\text{Cr}^{\text{VI}}$ .....	80
Figure 29: Influence du tamisage sur le taux d'abattement et la quantité de Cr éliminé en fonction de la concentration en $\text{Cr}^{\text{VI}}$ pour 50 mg de boue V1 et pour 50 mL de solution.....	82
Figure 30: Influence de la réduction de granulométrie sur le taux d'élimination et la quantité de Cr éliminé selon la concentration en $\text{Cr}^{\text{VI}}$ pour 50 mg de boue V1 et pour 50 mL de solution .....	82
Figure 31: Influence de la température sur le taux de sorption en fonction de la concentration en Cr pour 50 mg de boue V1 et pour 50 mL de solution .....	85
Figure 32: Effet du taux d'humidité de la boue sur le taux d'abattement pour 25 mL de solution de $\text{Cr}^{\text{VI}}$ .....	86
Figure 33: Taux d'élimination du Cr selon divers paramètres .....	87
Figure 34: Taux d'adsorption et de lixiviation pour $[\text{Cr}^{\text{VI}}] = 7,7 \text{ mg.L}^{-1}$ .....	91
Figure 35: Taux d'adsorption et de lixiviation pour $[\text{Cr}^{\text{VI}}] = 14,4 \text{ mg.L}^{-1}$ .....	91
Figure 36: Taux d'adsorption et de lixiviation pour $[\text{Cr}^{\text{VI}}] = 35,1 \text{ mg.L}^{-1}$ .....	92
Figure 37: Evolution du taux d'élimination du Cr en batch agité .....	94
Figure 38: Evolution du taux de lixiviation en Cr en batch agité .....	94
Figure 39: Evolution de la quantité adsorbé et du taux d'élimination du $\text{Cr}^{\text{VI}}$ pour 7 g de billes .....	97
Figure 40: Evolution de la quantité adsorbé et du taux d'élimination du $\text{Cr}^{\text{VI}}$ pour 10 g de billes.....	98
Figure 41: Evolution de la quantité adsorbé et du taux d'élimination du $\text{Cr}^{\text{VI}}$ pour 10 g de billes.....	99
Figure 42: Evolution de la quantité adsorbé et du taux d'élimination du $\text{Cr}^{\text{VI}}$ pour 13 g de billes.....	100
Figure 43: Lixiviation à $2,5 \text{ mL.min}^{-1}$ .....	101
Figure 44: Lixiviation à $1,25 \text{ mL.min}^{-1}$ .....	101

Figure 45: Taux d'élimination du Cr en adsorption cyclique.....	102
Figure 46: Cr résiduel et taux globaux d'élimination du Cr pour deux expériences d'adsorption en boucle .....	103
Figure 47: Adsorption du $\text{Cr}^{\text{VI}}$ pour deux méthodes d'échantillonnage pour le big bag 1 (à gauche et pour le big bag 2 (à droite).....	106
Figure 48: Elimination du Cr en fonction de sa concentration, de la masse de boue et de la méthode d'échantillonnage.....	106
Figure 49: Elimination du Cr avec échantillonnage mais sans broyage pour le Big Bag 1 ...	108
Figure 50: Elimination du Cr avec échantillonnage mais sans broyage pour le Big bag 2 ....	108
Figure 51: Evolution de la composition des échantillons ponctuels du big bag 1 (à gauche) et du big bag 2 (à droite) en fonction de l'étape de réduction de l'échantillon.....	109
Figure 52: Evolution de la composition des échantillons pris à la tarière du big bag 1 (à gauche) et du big bag 2 (à droite) en fonction de l'étape de réduction de l'échantillon.....	109
Figure 53: Taux d'élimination du Cr pour les HDL à base $\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_{0,5}$ .....	113
Figure 54: Taux d'élimination du Cr pour les HDL à base $\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,5}$ .....	114
Figure 55: Taux d'élimination du Cr pour les HDL à base $\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_{0,4}$ .....	114
Figure 56: Taux d'élimination du Cr pour les HDL à base $\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,4}$ .....	115
Figure 57: Répétabilité des propriétés d'adsorption du $\text{Cr}^{\text{VI}}$ pour les HDL n° 2, 3, 7 et 10...	117
Figure 58: Répétabilité des propriétés d'adsorption du $\text{Cr}^{\text{VI}}$ pour les HDL n° 16, 17, 20 et 26 .....	117
Figure 59: Adsorption du $\text{Cr}^{\text{VI}}$ pour 500 mg d'HDL .....	119
Figure 60: Lixiviation du Cr par les HDL .....	120
Figure 61: Taux d'élimination du Cr pour les HDL à base $\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_{0,5}$ .....	121
Figure 62: Taux d'élimination du Cr pour les HDL à base $\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,5}$ .....	121
Figure 63: Taux d'élimination du Cr pour les HDL à base $\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_{0,4}$ .....	121
Figure 64: Taux d'élimination du Cr pour les HDL à base $\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,4}$ .....	121
Figure 65: Taux de lixiviation du Cr pour les HDL à base $\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_{0,5}$ (à gauche) et à base $\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,5}$ (à droite) .....	122
Figure 66: Taux de lixiviation du Cr pour les HDL à base $\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_{0,4}$ (à gauche) et à base $\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,4}$ (à droite) .....	122
Figure 67: Diffractogrammes des boues S.....	124
Figure 68: Diffractogramme de la boue V1 .....	124
Figure 69: Diffractogramme A d'HDL .....	125

Figure 70: Diffractogramme B d'HDL .....	125
Figure 71: Diffractogramme C d'HDL .....	125
Figure 72: illustration d'un système rhomboédrique .....	126
Figure 73: Courbe d'ATG de type A, B, C et D (d'en haut à gauche à en bas à droite).....	129
Figure 74: Isothermes d'adsorption pour la boue V1 .....	134
Figure 75: Isothermes d'adsorption pour les matrices $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,5}$ .....	135
Figure 76: Isothermes d'adsorption pour les matrices $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,5}$ .....	135
Figure 77: Isothermes d'adsorption pour les matrices $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,4}$ .....	136
Figure 78: Isothermes d'adsorption pour les matrices $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,4}$ .....	136
Figure 79: Exemple de représentation radar des performances environnementales d'une technique par la méthode ZéroPlus .....	158
Figure 80: Représentation schématique du procédé de déchromatation .....	164
Figure 81: Comparaison des résultats obtenus après adsorption aux seuils de rejet énoncés dans l'arrêté du 30 juin 2006 .....	166
Figure 82: Représentation schématique possible de notre procédé.....	167
Figure 83: Principe de l'écologie industrielle appliqué au procédé Val-Boue .....	182
Figure 84: Capture d'écran du logiciel Labwordsoft.....	205
Figure 85: Illustration du pilote de précipitation/décantation.....	206
Figure 86: Photographie du filtre presse.....	207
Figure 87: Gâteau de boue réalisé avec le filtre presse .....	208
Figure 88: Pilote d'encapsulation de la boue.....	211
Figure 89: Linéarisation des isothermes de Freundlich (à gauche) et de Langmuir (à droite) de l'HDL 29 .....	212
Figure 90: Linéarisation des isothermes de Freundlich (à gauche) et de Langmuir (à droite) de l'HDL 3 .....	212

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Récapitulatif des différents bains de traitement.....	10
Tableau 2: Liste non exhaustive de polluants entrant dans la composition des rejets aqueux des ateliers de traitement de surfaces [SITS, 2002] .....	12
Tableau 3: Nomenclature des ICPE concernant les activités de traitement de surfaces .....	15
Tableau 4: Seuils de rejets de l'arrêté ministériel du 30 juin 2006 pour les ateliers de traitement de surfaces .....	16
Tableau 5: Utilisation autorisée et nature des réglementations [SATS, 2008].....	18
Tableau 6: Caractéristiques physiques d'admission des boues .....	26
Tableau 7: Caractéristiques chimiques d'admission des boues.....	27
Tableau 8: Synthèse des filières de traitement des boues [Laforest, 2007a] .....	27
Tableau 9: Comparaison de la physisorption et de la chimisorption .....	29
Tableau 10: Paramètres et modalités de synthèse .....	56
Tableau 11: Extrait du plan d'expériences .....	58
Tableau 12: Paramètres et modalités du protocole de dissolution .....	62
Tableau 13: Résumé des paramètres et des modalités utilisés.....	62
Tableau 14: Résumé des paramètres et des modalités utilisés.....	63
Tableau 15: Résumé des différents paramètres et modalités du protocole d'adsorption en batch percolant .....	64
Tableau 16: Résumé des différents paramètres et modalités du protocole d'adsorption en batch percolant cyclique .....	65
Tableau 17: Résumé des différents paramètres et modalités du protocole d'adsorption en batch percolant en boucle .....	66
Tableau 18: Résumé des différents paramètres et modalités du protocole de lixiviation en batch agité pour les boues encapsulées.....	67
Tableau 19: Résumé des différents paramètres et modalités du protocole de lixiviation en batch agité .....	67
Tableau 20: Résumé des différents paramètres et modalités du protocole de lixiviation en batch percolant .....	68
Tableau 21: Conditions opératoires des protocoles d'adsorption et de lixiviation à pH constant .....	69
Tableau 22: Résumé des différents paramètres et modalités du protocole d'adsorption sur HDL .....	70

Tableau 23: Résumé des différents paramètres et modalités du protocole de lixiviation .....	71
Tableau 24: Description des essais de sorption de la boue S.....	89
Tableau 25: Description des essais de désorption.....	89
Tableau 26: Récapitulatif des résultats d'adsorption et de lixiviation obtenus pour les différentes expériences d'adsorption / lixiviation.....	90
Tableau 27: Récapitulatif des expériences par percolation .....	97
Tableau 28: Paramètres expérimentaux et modalité pour les expériences d'adsorption en cycle .....	102
Tableau 29: Paramètres et modalité pour les expériences d'adsorption en boucle .....	103
Tableau 30: Taux d'abattement du chrome pour les différents échantillons en %.....	106
Tableau 31: Rendements de précipitation des synthèses de HDL .....	112
Tableau 32: Résultats d'adsorption et de désorption sur HDL.....	119
Tableau 33: Paramètres de maille pour les HDL à base $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,5}$ avec chlorure .....	126
Tableau 34: Paramètres de maille pour les HDL à base $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,5}$ avec chlorure .....	126
Tableau 35: Paramètres de maille pour les HDL à base $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,4}$ avec chlorure .....	127
Tableau 36: Paramètres de maille pour les HDL à base $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,4}$ avec chlorure.....	127
Tableau 37: Paramètres de maille pour les HDL à base $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,5}$ avec sulfate .....	127
Tableau 38: Paramètres de maille pour les HDL à base $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,4}$ avec sulfate .....	127
Tableau 39: Paramètres de maille pour les HDL à base $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,5}$ avec sulfate .....	127
Tableau 40: Paramètres de maille pour les HDL à base $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,4}$ avec sulfate .....	127
Tableau 41: Récapitulatif de l'analyse ATG de chaque HDL.....	131
Tableau 42: Paramètres de Freundlich et de Langmuir pour la boue.....	134
Tableau 43: Paramètres de Freundlich et de Langmuir pour les HDL à base $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,5}$ .....	137
Tableau 44: Paramètres de Freundlich et de Langmuir pour les HDL à base $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,5}$ .....	138
Tableau 45: Paramètres de Freundlich et de Langmuir pour les HDL à base $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,4}$ .....	138
Tableau 46: Paramètres de Freundlich et de Langmuir pour les HDL à base $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,4}$ .....	139
Tableau 47: Récapitulatif des meilleurs HDL pour chaque famille.....	140
Tableau 48: Récapitulatif des paramètres de synthèse de ces quatre HDL .....	140
Tableau 49: Comparaison et évolution de l'analyse des 12 considérations de la directive IPPC [Cikankowitz, 2008] .....	153
Tableau 50: extrait de l'arborescence pour l'évaluation des techniques au regard des MTD [Cikankowitz, 2008] .....	155

Tableau 51: Association des 12 considérations aux critères et indicateurs d'évaluation des MTD [Cikankowitz, 2008].....	156
Tableau 52: Catégorie, considérations de l'annexe IV de l'IPPC et leurs indicateurs adaptés au secteur du traitement de surfaces .....	157
Tableau 53: Echelle d'évaluation des indicateurs environnementaux de la méthodologie utilisée.....	157
Tableau 54: Présentation de la base d'évaluation des techniques au regard des MTD.....	161
Tableau 55: Evaluation du procédé Val-Boue au regard des MTD .....	173
Tableau 56: Récapitulatif des différents types de rinçage [Laforest, 99].....	199
Tableau 57: Différents tests de lixiviation existants .....	200
Tableau 58: Descriptions des paramètres caractérisant les principaux tests de lixiviation ....	202
Tableau 59: Taux d'élimination des métaux lourds pour les boues synthétisées .....	208
Tableau 60: Plan d'expériences .....	209
Tableau 61: Extrait du tableau des termes classés en quatre niveaux principaux pour la caractérisation de la performance environnementale des techniques.....	213
Tableau 62: Association des 12 considérations aux critères et indicateurs d'évaluation des MTD [Cikankowitz, 2008].....	214
Tableau 63: Catégorie, considérations de l'annexe IV de l'IPPC et leurs indicateurs adaptés au secteur du traitement de surfaces extrait de Zéroplus (2009) .....	215





# **INTRODUCTION**



# INTRODUCTION

Le secteur du traitement de surfaces est une des activités industrielles contribuant le plus à la pollution aqueuse industrielle toxique d'origine métallique. Elle représente 30 à 40% de la pollution industrielle [SITS, 2002].

De par ses caractéristiques de production, l'activité du traitement de surfaces consomme et rejette des eaux usées composées de divers polluants (ions métalliques, cyanure, DCO, etc.). De plus, elle est soumise à des contraintes réglementaires telles que la directive européenne IPPC sur la prévention et la réduction intégrée de la pollution et l'application des meilleures techniques disponibles (MTD) mais aussi la réglementation française avec l'arrêté ministériel de référence du 30 juin 2006 pour la rubrique 2565 des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE). La conformité réglementaire doit donc passer par la mise en œuvre de meilleures techniques disponibles qu'elles soient curatives ou préventives. Dans près de 65% des cas, les moyens de lutte contre la pollution sont de type curatif. Ainsi, pour les effluents aqueux à dominante métallique, la filière consiste en l'épuration des eaux usées par précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes métalliques. Certaines espèces, comme par exemple le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , nécessitent une étape de traitement de réduction préalable. Le mélange (phase aqueuse et hydroxydes métalliques en suspension) est ensuite filtré. Les hydroxydes obtenus sous forme de boues sont éliminés dans différentes filières. L'enchaînement de procédés est décrit dans le BREF (BatREFerence documents) sur « les meilleures techniques disponibles pour le traitement de surfaces des métaux et des matières plastiques » [BREF STM, 2005].

Actuellement, malgré l'existence de filières de valorisation (l'hydrométallurgie, la pyrométallurgie, ...), les boues d'hydroxydes polymétalliques (non prédominance d'un métal à haute valeur ajoutée) sont éliminées majoritairement en centre de stockage des déchets ultimes pour les déchets dangereux.

Une autre problématique forte liée au traitement de surfaces concerne l'utilisation du chrome hexavalent ( $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ). En effet, les propriétés de cet élément chimique permettent de conférer aux pièces traitées différentes propriétés comme par exemple une résistance accrue à la corrosion.

De ce fait, l'utilisation du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  est très répandue dans les applications de traitement de surfaces. Il est estimé, au niveau européen, que 30 000 à 32 000 tonnes d'acide chromique sont utilisées chaque année en traitement de surfaces. Du fait des entraînements tout au long de la chaîne de traitement, 20 à 60% de cette masse se retrouvent dans les rejets des entreprises. Cette valeur dépend de la taille de l'atelier et des mesures de recyclage mises en œuvre. Il apparaît donc que le marché de la dépollution du chrome est très important pour le secteur du traitement de surfaces.

**Le but de ce projet de recherche est de proposer une nouvelle voie de valorisation des boues d'hydroxydes polymétalliques en tant que piègeur de polluant, le polluant choisi pour cette étude étant le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , et de le valider comme MTD.**

La première partie de ce mémoire sera consacrée à la description du contexte industriel. Elle insistera sur les problèmes liés à ce secteur d'activité (polluants, toxicité, production de boues d'hydroxydes polymétalliques, etc.). Les différentes méthodes de traitement de la pollution (aqueuse et solide) issue des ateliers de production seront abordées afin de mettre en évidence que les méthodes de valorisation actuelles ne sont pas aptes à valoriser les boues d'hydroxydes métalliques. Cette partie se terminera par la description des hydroxydes doubles lamellaires (HDL), composés largement étudiés depuis plusieurs années notamment pour leur application environnementale en tant qu'adsorbant de polluants.

La deuxième partie abordera les différents montages expérimentaux élaborés et utilisés pour ce travail de recherche. De plus, elle précisera les protocoles opératoires mis au point.

La troisième partie concernera les résultats d'adsorption et de lixiviation obtenus avec les boues d'hydroxydes polymétalliques industrielles et avec les hydroxydes doubles lamellaires synthétisés au laboratoire ainsi que leur interprétation. Cette partie sera conclue par une discussion comparative des résultats acquis sur ces deux composés.

La quatrième et dernière partie de ce mémoire permettra de comparer les performances du procédé de valorisation des boues d'hydroxydes métalliques (procédé Val-Boue) aux performances des meilleures techniques disponibles (MTD).

## **Partie I : Description de l'état de l'art et du secteur visé**



## Partie I : Description de l'état de l'art et du secteur visé

De part son activité, le secteur du traitement de surfaces est le secteur industriel contribuant majoritairement à la pollution aqueuse industrielle toxique. Le chapitre I de la première partie de ce mémoire vise à décrire le contexte industriel de ce secteur ainsi que la problématique et les enjeux environnementaux liés à cette thématique. Les chapitres II, III et IV permettront d'explicitier la démarche scientifique mise en œuvre pour répondre à ce projet de recherche concernant le devenir des boues d'hydroxydes polymétalliques.

### I) Le traitement de surfaces : problématique et enjeux

#### I.1) Généralités

##### *1.1.1) Description du secteur*

Le traitement de surfaces consiste à conférer à des pièces métalliques, plastiques ou composites de nouvelles caractéristiques de surface permettant de les protéger en modifiant certaines de leurs propriétés physiques ou de les décorer.

Les applications principales de cette activité concernent l'anticorrosion et l'anti-usure, l'aspect, la conductibilité électrique et les caractéristiques de glissement. Les secteurs industriels ayant recours au traitement de surfaces sont nombreux mais concernent par exemple l'industrie mécanique, l'automobile, l'aéronautique, l'électronique (figure 1).

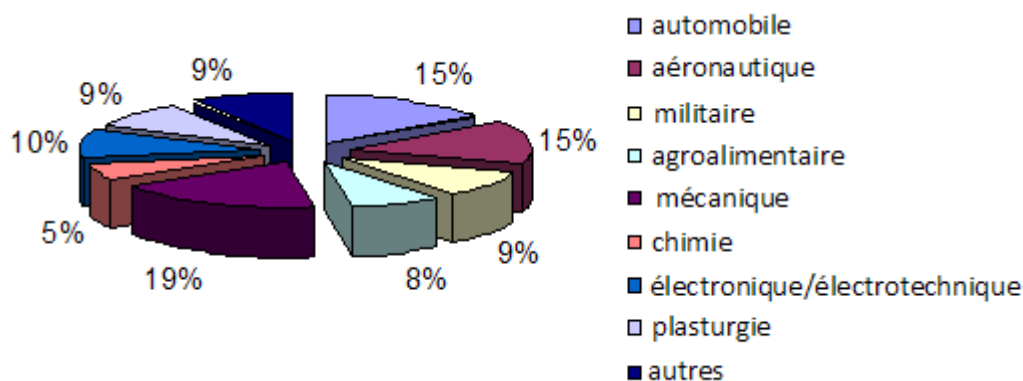
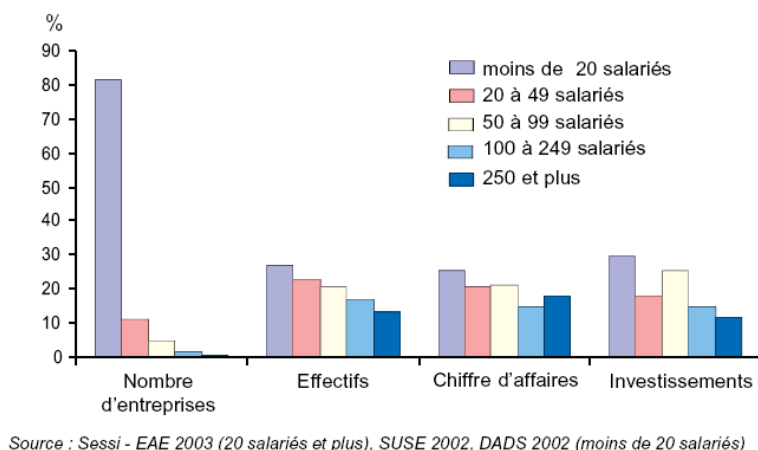


Figure 1: Secteurs industriels principalement concernés par le traitement de surfaces [SATS, 2004]



Depuis 2002, la France occupe le troisième rang européen des traiteurs de surfaces avec un chiffre d'affaires de 2 milliards d'euros en 2003. Selon une étude du Service des Etudes et Statistiques Industrielles (SESSI) réalisée en 2003, ce secteur est essentiellement composé d'entreprises de petites tailles. En effet, 82 % des entreprises emploient moins de 20 salariés et réalisent le quart du chiffre d'affaires total du secteur (figure 2).

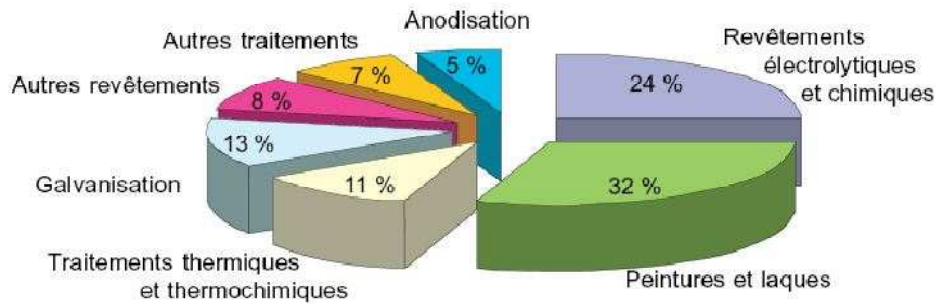


**Figure 2: Quelques chiffres concernant le traitement de surfaces**

La dernière étude du SESSI effectuée en 2007, menée sur des établissements de toutes tailles (20 employés et plus), montre que ce domaine industriel est concentré principalement dans cinq régions. Par ordre croissant d'importance selon l'effectif salarié, ces régions sont : les Pays de la Loire (11 %), la région Midi Pyrénées (13 %), la Franche-Comté (13 %), l'Île de France (25 %) et la région Rhône-Alpes (38 %). Ces cinq régions représentent 50 % de l'activité totale du traitement de surfaces en France métropolitaine [SESSI, 2007].

L'essentiel de l'activité est répartie de la manière suivante (figure 3) :

- Les peintures et laques
- Les revêtements électrolytiques et chimiques
- La galvanisation
- Les traitements thermiques et thermochimiques



Source : Sessi - enquête de branche 2004

**Figure 3: Répartition par type de traitement de surfaces [SESSI, 2005]**

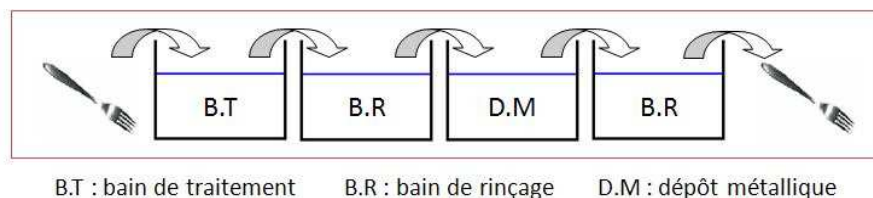
Notre étude s'intéresse plus particulièrement aux rejets générés par les **traitements par voie aqueuse** (revêtements électrolytiques et chimiques, galvanisation et anodisation) qui constitue 42% de l'activité du traitement de surfaces répartis principalement entre la région Rhône-Alpes et la région Ile de France.

#### 1.1.2) Le traitement de surfaces en voie aqueuse

Les ateliers de traitement de surfaces sont constitués de chaînes composées d'une succession de cuves :

- de rinçage (rinçage statique, courant, cascade, □ ), (annexe 1)
- de prétraitement (dégraissage, décapage,...)
- de traitement ou de dépôt métallique (zincage, nickelage, chromage, □ )
- de finition (peinture, vernis, □ )

Les pièces à traiter passent d'un bain à l'autre afin de subir le traitement désiré (figure 4).



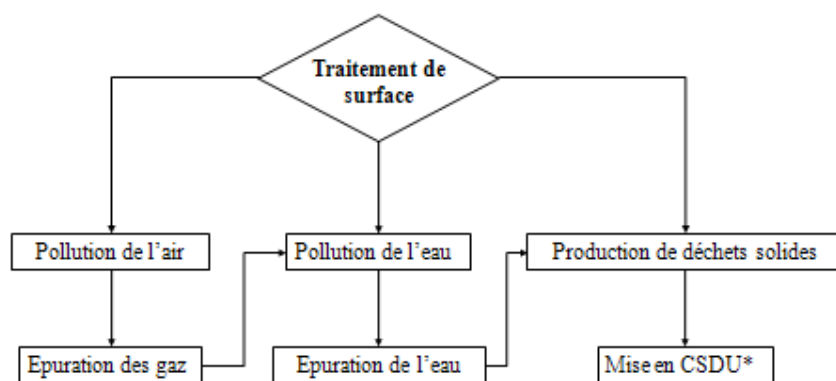
**Figure 4: Schéma d'une chaîne de traitement de surfaces**

Pour aboutir au traitement désiré, les pièces passent d'un bain à l'autre et entraînent avec elles un film de solution aqueuse contenant les espèces chimiques contenues dans les bains (formulation des bains) [Laforest, 2005]. Le Tableau 1 présente un récapitulatif des différents bains de traitement [Laforest, 1999].

**Tableau 1: Récapitulatif des différents bains de traitement**

Classes de traitement	Types de traitement	Propriétés - Descriptions
<b>Prétraitements et intertraitements</b> (comprennent toutes les activités d'enlèvement chimiques, électrochimiques ou mécanique de la matière)	<b>Dégraissage</b>	permet de nettoyer la pièce de toutes traces de graisse ou d'huile afin de la préparer au revêtement suivant agit à l'aide de solvants organiques ou aqueux dégraissage électrolytique, chimique ou par ultrasons
	<b>Décapage</b>	agit par dissolution chimique de la surface de la pièce métallique agit à l'aide de HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ou HF
	<b>Démétallisation</b>	permet d'éliminer la couche superficielle de métal sur la pièce traitement chimique ou électrochimique
	<b>Neutralisation</b>	permet de stopper la réaction chimique après traitement s'effectue en milieu acide ou basique
<b>Revêtements de surface</b>	<b>Argenture, dorure, cadmiage, chromage, etc.</b>	revêtements chimiques par utilisation de solutions métalliques acides ou basiques revêtements électrolytiques par réaction de réduction d'un cation métallique
<b>Traitement de conversion</b>	<b>Anodisation, phosphatation, cémentation, nitruration, etc.</b>	agit sur la modification physico-chimique de la couche superficielle de la pièce traitements électrolytique, chimique, thermochimique ou thermique

Comme toute activité industrielle, le traitement de surfaces est générateur de pollution de trois origines différentes (eau, déchets solides, air) (figure 5).



\* Centre de Stockage des Déchets Ultimes

**Figure 5: Impacts potentiels du traitement de surfaces sur le milieu récepteur et actions correctives mises en œuvre [Tatangelo, 2006] d'après [Laforest, 1999]**

L'eau usée de l'entreprise est principalement issue de la vidange des bains (traitement ou rinçage) ou du renouvellement en continu des bains de rinçage courant. La pollution de cette eau provient essentiellement de l'entraînement entre chacun de ces bains.

La pollution de l'air (émission atmosphérique due aux bains chauds dont la température est supérieure à 40°C [Breuil, 1985]), ne faisant pas partie du contexte de cette étude, ne sera pas développée dans la suite du manuscrit.

Comme nous le verrons par la suite, la dépollution des effluents toxiques engendre un déchet solide qui retrouve sous forme des **boues d'hydroxydes polymétalliques**.

## **I.2) Problématique environnementale et enjeux réglementaires**

### *I.2.1) Problématique environnementale*

En général, un atelier de traitement de surfaces est composé de chaînes de production (manuelles et/ou automatiques) et d'une ou plusieurs installations de traitement des eaux usées. Ils sont donc de grands consommateurs de produits chimiques souvent toxiques pour l'Homme et l'Environnement. Malgré les moyens de dépollution mis en jeu, ils sont à l'origine d'une part importante de la pollution industrielle toxique rejetée par l'ensemble des industries (environ 20%) [Laforest, 1999].

Les différents polluants sont de nature très diverse suivant le type de traitement. En effet, chaque procédé de production est lié à un substrat à traiter (laiton, zinc, ...) et aux constituants des bains de traitement. Chaque bain possède sa propre composition ; par exemple, les bains de dégraissage peuvent être composés de solvants ou d'acides/bases. De plus, la composition des bains de dépôt métallique est d'autant plus variée que le nombre de métaux déposables est important et qu'ils nécessitent la présence d'autres produits tels que des additifs, des ions cyanures ou fluorures, des acides et des bases. Le tableau 2 présente les différents types de polluants contenus dans les boues et rejets aqueux des ateliers de traitement de surfaces.

**Tableau 2: Liste non exhaustive de polluants entrant dans la composition des rejets aqueux des ateliers de traitement de surfaces [SITS, 2002]**

Polluants	Origine
Métaux en solution (chrome, zinc, cuivre, nickel, aluminium, fer, cadmium, étain)	Préparation de surface, dépôt chimique, dépôt électrolytique, conversion, anodisation, traitement thermique, démétallisation, □
Matières organiques	Huiles, graisses, solvants, mouillants, brillanturs, □ .
Composés organo-halogénés	Huiles chlorées, solvants de dégraissage et solvants de peinture, □
Matières en suspension (MES)	Hydroxydes métalliques, poussières, □
Cyanures (CN <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> )	Dégraissage, dépôt, traitement thermique, □
Matières phosphorées	Dégraissage, phosphatation, traitement thermique, brillantage, nickelage chimique, □
Matières azotées : NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Dégraissage, décapage, dépôt, phosphatation,, traitement thermique, gravure, brunissage, □
Fluorures	Décapage, passivation, polissage, dépôt, □
Autres sels : Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , □	Divers
Acides et bases	Régulation du pH, décapage, □

*Remarque : afin de ne pas surcharger le texte, dans la suite de ce mémoire, la spéciation des métaux ne sera pas précisée*

Les polluants engendrés par ce secteur peuvent modifier les constituants des milieux naturels récepteurs. Certains polluants tels que les métaux (ex : Cr<sup>VI</sup>) sont susceptibles d'être toxiques de façon immédiate envers un être vivant. De plus, ils peuvent être responsables d'une toxicité à long terme du fait de l'accumulation dans l'écosystème. Néanmoins, les effets indirects et différés de la pollution sur le milieu naturel sont difficiles à appréhender. Toutefois, ils sont susceptibles [Tatangelo, 2006]:

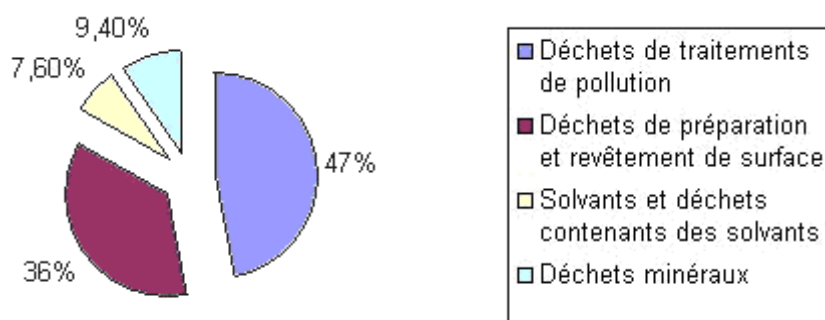
- de renforcer la toxicité de certaines substances en augmentant leurs concentrations dans le milieu récepteur,
- de faire apparaître des déséquilibres favorisant certaines espèces mais néfastes à la plupart des autres (développement spectaculaire d'espèces végétales au détriment d'autres populations en présence de phosphates ou de nitrates).

Du fait de sa consommation en eau et des rejets en eaux usées comportant des polluants souvent toxiques (ions métalliques, cyanure, DCO, □ ), le secteur du traitement de surfaces est soumis à des contraintes réglementaires de plus en plus contraignantes en terme de rejet de polluants et de consommation d'eau. Afin d'être en conformité avec les seuils de rejets (flux et concentration) de certaines espèces chimiques de la réglementation française, les industries du traitement de surfaces doivent notamment mettre en œuvre des Meilleures Techniques Disponibles (MTD) ou des techniques ayant des performances équivalentes [SITS, 2002 ;

Laforest, 1999]. Ces techniques englobent les techniques curatives et préventives [Laforest, 2004]. Les objectifs sont la minimisation des déchets, l'optimisation des ressources, l'utilisation de produits moins toxiques ainsi que la prévention de la pollution pour atteindre un niveau élevé de protection de l'environnement dans l'Union Européenne. Dans 65% des cas, les moyens utilisés contre la pollution sont de type curatif. L'élimination des métaux en solution dans les rejets aqueux se fait généralement par précipitation sous forme d'hydroxydes métalliques. Il est à noter qu'en France, 200 000 tonnes de boues d'hydroxydes sont produites chaque année et sont envoyées dans des installations de traitement ou mises en centre de stockage [Ademe, 2008].

La répartition des différentes catégories de déchets générés par les activités de traitement de surfaces est la suivante (figure 6) [Ademe, 2008] :

- les déchets de traitement de dépollution et préparation d'eau avec notamment les **boues d'hydroxydes métalliques** représentent 47%,
- les déchets provenant des postes de préparation et de revêtement de surface représentent 36%,
- les solvants et les déchets contenant des solvants représentent 7,6%,
- les 9,4% restant sont majoritairement composés de déchets minéraux liquides, de boues de traitements chimiques avec essentiellement des acides minéraux résiduels.



**Figure 6: Répartition des déchets générés par les ateliers de traitement de surfaces [Ademe, 2008]**

Cette répartition montre la part importante des déchets générés par le traitement des eaux usées provenant des stations de détoxification et des unités de déminéralisation des eaux.

### I.2.2) Enjeux réglementaires

Les contraintes réglementaires sont définies aussi bien au niveau européen qu'au niveau national. Le cadre réglementaire européen correspond à la directive européenne 2008/1/CE relative à la prévention et au contrôle intégré de la pollution du 15 janvier 2008, dite directive « IPPC » abrogeant la directive 96/61/CE. Elle impose aux Etats Membres de soumettre à une procédure d'autorisation, certaines installations parmi lesquelles figurent les installations de traitement de surfaces dont le volume des bains est supérieur à 30 m<sup>3</sup>. Les autorisations doivent notamment spécifier que des valeurs limites d'émission sont fondées sur les performances des meilleures techniques disponibles (MTD) d'une part et réaliser, d'autre part, une étude comparative de leurs procédés (production et dépollution) à des techniques dites meilleures techniques disponibles (MTD) [Laforest, 2006a ; Cikankowitz, 2008]. Ce concept de MTD est l'une des principales notions introduites par cette directive européenne. Une technique peut être considérée comme MTD quand elle est économiquement viable pour une entreprise et la plus efficace pour atteindre un niveau élevé de protection de l'environnement dans son ensemble. En outre, les MTD traduisent un équilibre entre les impacts environnementaux et les coûts impliqués par leur fonctionnement, entretien et mise en œuvre [Cikankowitz, 2008]. De plus, les MTD sont regroupées par secteurs d'activité dans des guides techniques, les BREFs, élaborés au niveau européen. La transposition de la directive IPPC en droit français apporte essentiellement des améliorations aux textes français existants. Peu de nouvelles mesures ont déjà été prises afin de la retranscrire le plus fidèlement possible. En effet, la transposition de la directive IPPC en droit français est décrite dans le Livre V Titre I du code de l'environnement [Ordon, 2000 ; Laforest, 2006a]. La nomenclature des installations classées permet de déterminer le régime auquel est soumise une installation : à déclaration (D), à autorisation simplifiée (A), à autorisation ou à autorisation assortie de servitudes d'utilité publique (AS) [Environnement Magazine, 2009]. Le tableau 3 permet d'identifier les types de régime auxquels sont soumis les ateliers de traitement de surfaces. Néanmoins, la nomenclature des ICPE (France) et de l'IPPC (Europe) est différente. Le régime français est plus contraignant que la réglementation IPPC notamment pour les ateliers de traitement de surfaces. En effet, le régime à autorisation est obligatoire pour les ateliers de traitement de surfaces ayant un volume supérieur à 1,5 m<sup>3</sup> de bains pour le régime ICPE et 30 m<sup>3</sup> pour le régime IPPC.

**Tableau 3: Nomenclature des ICPE concernant les activités de traitement de surfaces**

Rubrique	Désignation des activités	Régime
2561	Métaux et alliages (trempé, recuit ou revenu)	D
	Revêtement métallique ou traitement (nettoyage, décapage, conversion, polissage, attaque chimique, etc.) de surfaces par voie électrolytique ou chimique, à l'exclusion du nettoyage, dégraissage, décapage de surfaces visés par la rubrique 2564.	
	1. Lorsqu'il y a mise en œuvre du cadmium	
2565	2. Procédés utilisant des liquides (sans mise en œuvre du cadmium), le volume des cuves de traitement mis en œuvre étant :	A
	a) supérieur à 1500 litres	
	b) supérieur à 200 litres, mais inférieur ou égal à 1500 litres	A
	3. Traitement en phase gazeuse ou autres traitements sans mise en œuvre du cadmium	D
		D
2566	Métaux (décapage ou nettoyage des) par traitement thermique	
2567	Métaux (galvanisation, étamage de) ou revêtement métallique d'un matériau quelconque par immersion ou par pulvérisation du métal fondu	A

En France, c'est l'arrêté ministériel du 30 juin 2006 qui régit les ateliers de traitement de surfaces par voie aqueuse (rubrique 2565). Il est important de signaler que la conformité à cet arrêté ministériel permet aux industriels d'être considérés « IPPC compatibles ». Il définit, au niveau national, les prescriptions techniques minimales à respecter et renforce les seuils de rejet (tableau 4) en les diminuant par rapport à ceux imposés par l'arrêté ministériel précédent de 1985 [Arrêté, 1985]. Les articles les plus importants concernant l'arrêté du 30 juin 2006 sont les articles 15, 18, 19 et 20.



**Tableau 4: Seuils de rejets de l'arrêté ministériel du 30 juin 2006 pour les ateliers de traitement de surfaces**

Métaux	Rejet direct (mg/L)	Rejet raccordé (mg/L)	Si le flux est supérieur à
Ag	0,5	0,5	1 g/j
Al	5,0	5,0	10 g/L
As	0,1	0,1	0,2 g/j
Cd*	0,2	0,2	/
Cr <sup>VI</sup>	0,1	0,1	/
Cr <sup>III</sup>	2,0	2,0	4g/j
Cu	2	2	4 g/j
Fe	5,0	5,0	10 g/j
Hg	0,05	0,05	/
Ni	2	2	4 g/j
Pb	0,5	0,5	/
Sn	2,0	2,0	4 g/j
Zn	3	3	6 g/j
MES	30	30	60 g/j
CN (aisément libérables)	0,1	0,1	/
F	15,0	15,0	30 g/L
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	20	/	40 g/j
P	10,0	50	20 g/j (direct) 100 g/j (raccordé)
DCO	300	600	/
Azote global	50	150	50 kg/j
Hydrocarbures	5,0	5,0	10 g/j
AOX	5	5	10 g/j

Cet arrêté impose aussi que le pH des rejets doit être compris entre 6,5 et 9,5 et que la température doit être inférieure à 30°C.

Par ailleurs, il est important de préciser que le secteur du traitement de surfaces est soumis au principe du pollueur-payeur. Ce principe consiste à faire payer les pollueurs pour les dommages qu'ils causent à l'environnement du fait de leurs activités et notamment des impacts des rejets liquides, gazeux et solides. Il s'agit de répercuter les coûts des mesures de protection dans le coût des biens et services qui sont à l'origine de la pollution. Cette pénalité financière est proportionnelle à la quantité de pollution déversée ou au dommage causé par la pollution [Laforest, 1999]. Ce système de taxe contraint donc les industriels à contrôler la pollution émise et à investir dans des moyens de prévention. De plus, valoriser les déchets devient incontournable dans le contexte économique actuel.

### I.2.3) Le chrome hexavalent

Le chrome peut exister sous trois degrés d'oxydation : le chrome métal Cr<sup>0</sup>, le chrome trivalent Cr<sup>III</sup> et le chrome hexavalent Cr<sup>VI</sup> [SATS, 2008]. Le secteur du traitement de surfaces

utilise essentiellement le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  et le  $\text{Cr}^{\text{III}}$  pour protéger les pièces de la corrosion ainsi que pour donner un aspect décoratif aux pièces traitées.

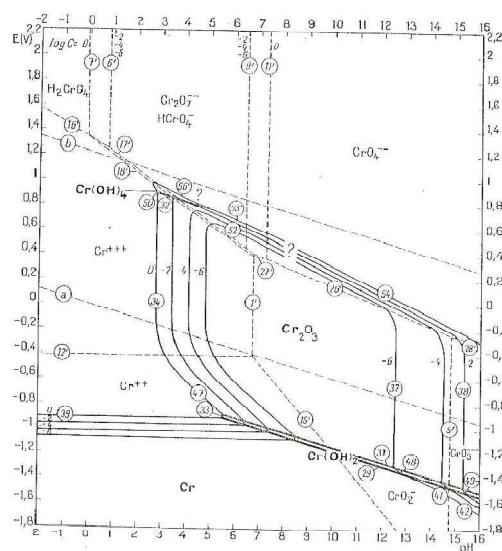
### *1.2.3.1) Caractéristiques principales*

Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour l'homme, une carence peut provoquer des problèmes cardiaques, des perturbations du métabolisme et du diabète. Le chrome est présent naturellement dans la nourriture dont la préparation et le stockage peuvent en modifier la teneur. Mais l'absorption excessive de chrome (III) peut devenir dangereux pour la santé et provoquer des éruptions cutanées par exemple. Cependant sous sa forme hexavalente, le chrome est nocif pour l'homme. En effet, il peut provoquer des réactions allergiques, telles que des éruptions cutanées quand il est ingéré, des irritations nasales et des saignements de nez lorsqu'il est inhalé. A de plus fortes concentrations [Lennetech, 2008], il peut :

- affaiblir le système immunitaire,
- créer des dommages au foie et aux reins,
- favoriser l'apparition de cancers des poumons et,
- entraîner la mort.

### *1.2.3.2) Différentes espèces de chrome*

La figure 7 présente les différentes formes du Cr en fonction du pH.



**Figure 7: Diagramme d'équilibre tension-pH du système chrome-eau, à 25°C [Pourbaix, 1974]**

Le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  se décline, en allant vers des pH croissants, en  $\text{HCrO}_4^-$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Toutes ces espèces du chrome sont très solubles et donnent une couleur rouge-orangée à la solution aqueuse [Lespagnol, 2003].

### *1.2.3.3) Réglementation*

L'utilisation du chrome et les réglementations associées sont résumées dans le tableau 5.

**Tableau 5: Utilisation autorisée et nature des réglementations [SATS, 2008]**

Utilisation	Chrome métal	Chrome trivalent	Chrome hexavalent
Dans les processus	Pas d'applications	Réglementation environnementale	Réglementation environnementale
Sur les produits finis	Aucune restriction	Aucune restriction	Interdiction formelle (Loi VHU, Loi RoHS)

Le tableau 5 montre que le chrome hexavalent est interdit sur les objets finis pour les Véhicules Hors d'Usage (VHU) notamment. Les procédés utilisant du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  sont donc autorisés mais sévèrement contrôlés à cause des conséquences possibles sur la santé liées à sa toxicité. Le chromage dur est un dépôt de chrome métal sur des produits finis par un processus utilisant du chrome hexavalent, il est toujours autorisé en France et en Europe.

La diffusion du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  dans la nature peut se faire soit par des objets mis en décharge sans avoir été dépollués, soit par un incident survenu dans un atelier de traitement de surfaces. Ainsi, pour les objets en fin de vie mis en décharge, deux textes sont applicables : la directive VHU (Véhicule Hors d'Usage) pour l'automobile et la directive RoHS (Restriction of Hazardous Substances) pour les industries électriques et électroniques. Ces textes interdisent la présence de chrome hexavalent, de plomb, de cadmium et de mercure sur les objets mis en vente au grand public dont le cycle de fin de vie n'est pas maîtrisé [SATS, 2008].

Du fait de sa toxicité, la réglementation liée à son utilisation dans les ateliers de traitement de surfaces, est très contraignante surtout en termes de seuil de rejet ( $[\text{Cr}^{\text{VI}}] = 0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  (tableau 4)). Malgré cette contrainte, il est encore très couramment utilisé car la protection contre la corrosion qu'il confère aux objets est très importante et sa tenue mécanique à haute

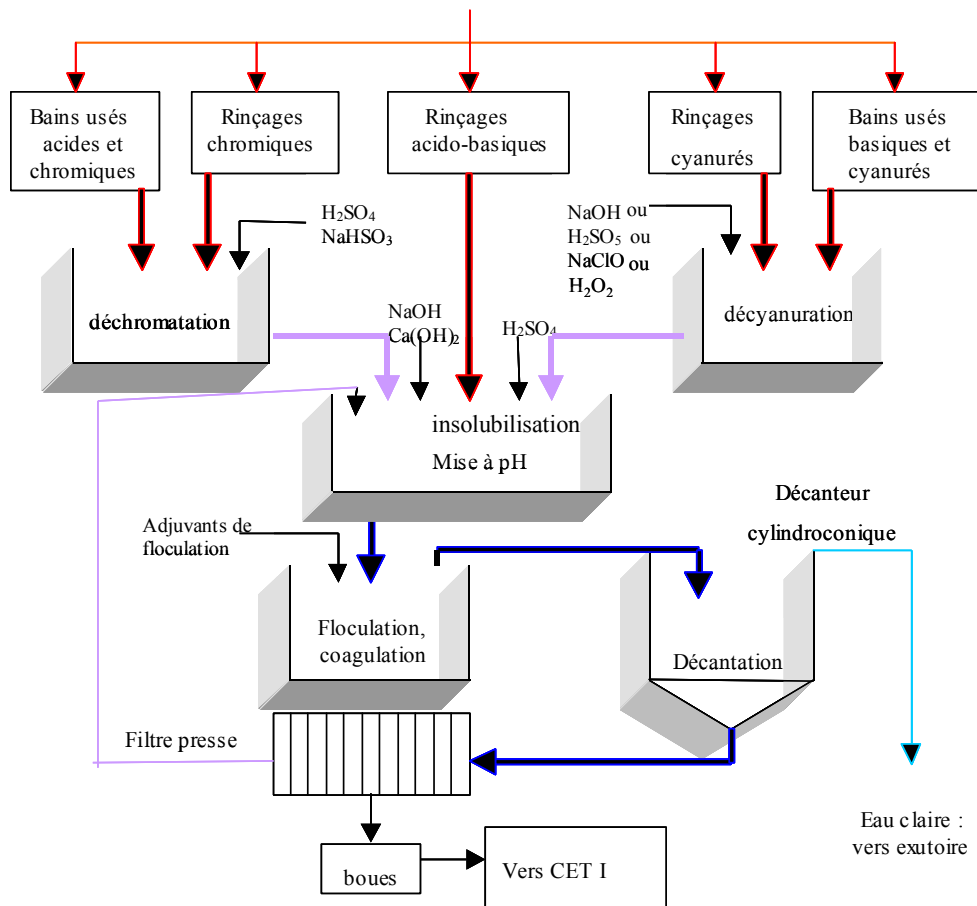
température fait du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  un élément essentiel dans la fabrication aéronautique par exemple. En effet, le client peut encore exiger aux traiteurs de surface son utilisation en raison de la qualité du produit fini obtenu comparé au revêtement par le  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ou d'autres substituants [Pallut, 2006 ; Rousseau, 2006 ; BREF STM, 2005].

## **II) Le traitement des rejets**

Afin de respecter la réglementation, les installations du traitement de surfaces disposent dans la grande majorité des cas de station d'épuration (STEP) de traitement physico-chimique. Les principales fonctions que peut remplir une STEP seront décrites ci-après.

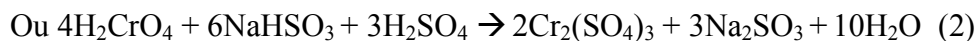
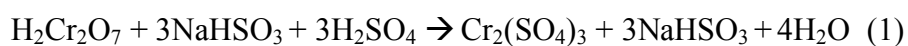
### **II.1) La STEP physico-chimique**

La figure 8 schématise les différentes étapes possibles permettant un traitement complet des eaux usées dans une STEP.



**Figure 8: Principe d'une station de traitement physico-chimique des effluents [Laforest, 1999]**

La *déchromatation* permet de réduire le chrome hexavalent ( $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ) en chrome trivalent ( $\text{Cr}^{\text{III}}$ ) moins toxique qui pourra ensuite être précipité lors de l'étape d'*insolubilisation* (mise à pH). Ce traitement utilise principalement le bisulfite de sodium ( $\text{NaHSO}_3$ ) à pH 2,5. Cette étape de traitement peut être résumée par les équations chimiques suivantes :



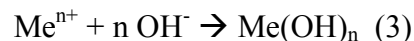
Néanmoins, il est possible d'utiliser le sulfate ferreux pour la déchromatation qui, d'un point de vue économique, est moins coûteux que le bisulfite de sodium. Cependant, le sulfate ferreux induit une surproduction de boues trois à quatre fois plus importante par rapport au bisulfite de sodium car son utilisation introduit en plus dans l'effluent aqueux industriel l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ . Ce dernier formera de l'hydroxyde de fer lors de l'étape de précipitation [SITS, 2002 ;

Laforest, 2006b]. C'est pour cette raison que le bisulfite de sodium est retenu la plupart du temps pour la déchromatation.

Il est important de noter qu'il existe d'autres procédés de chromage que la passivation avec du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  (par exemple passivation faite avec du  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ). De ce fait, certaines chaînes de traitements ne possèdent pas d'étape de déchromatation. Par conséquent, dès que l'atelier de traitement de surfaces pratique du chromage de pièces, les boues produites en sortie de station d'épuration physico-chimique sont tout de même composées de  $\text{Cr}^{\text{III}}$  même en l'absence de traitement de surfaces au  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ .

La *décyanuration* d'un effluent correspond à l'oxydation des cyanures ( $\text{CN}^-$ ) très toxiques en cyanates ( $\text{CNO}^-$ ) moins nocifs. La plupart du temps, cette oxydation se fait à l'aide d'hypochlorite de sodium ou eau de javel ( $\text{NaClO}$ ) à  $\text{pH} > 11,5$  pour éviter l'intermédiaire réactionnel  $\text{CNCl}$ . En plus d'éliminer le caractère très toxique des cyanures, cette étape permet également d'éviter la formation de complexes métalliques très stables [SITS, 2002 ; Laforest, 2006b].

L'*insolubilisation* des anions et la *précipitation* des métaux d'un certain nombre d'éléments dissous (Zn, Ni, Cr, ...) dans l'effluent se font à l'aide de soude ( $\text{NaOH}$ ) ou de chaux éteinte ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) selon la réaction (lorsqu'un seul métal est en solution) :



Cette étape se déroule dans un intervalle donné de pH selon les métaux à éliminer. Du fait de leur solubilité, la valeur de consigne pour le pH se situe souvent aux alentours de 8 à 8,5 sauf dans le cas de certains métaux comme le nickel ou le cadmium (figure 9) [SITS, 2002 ; Laforest, 2006b].

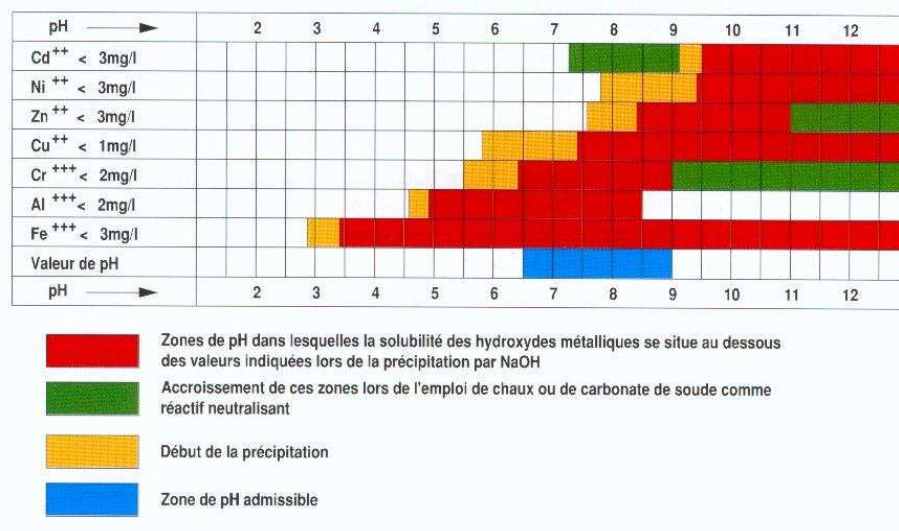


Figure 9: Zone de précipitation des principaux métaux d'après L. Hartinger [SITS, 2002]

Il est à noter que cette valeur de pH de 8-8,5 permet d'éviter la dissolution de l'hydroxyde formé dans le cas de certains métaux amphotères (aluminium, zinc). Dans le cas de mélange de métaux, le pH de précipitation du mélange peut différer au pH des métaux seuls en solution.

Adeline Tatangelo (2006) a montré que les couples Cr/Ni et Cr/Zn ont un effet positif sur le pH de précipitation. En effet, elle a observé une diminution de pH de précipitation propre de chaque métal. Ses résultats montrent que le métal trivalent impose son pH de précipitation aux métaux divalents quand un des deux métaux divalents est en solution avec le métal trivalent. De manière générale, le choix du pH entre 6,5 et 9 permet de précipiter la plupart des métaux et de rejeter les effluents industriels détoxiqués dans le milieu naturel (conformité réglementaire).

Les précipités formés étant sous forme colloïdale, leur séparation par décantation naturelle ne peut se faire dans des conditions industrielles satisfaisantes (200 ans pour parcourir 1 m). Ainsi, il est nécessaire d'aider ce phénomène par coagulation et par floculation [SITS, 2002]. La *coagulation* est le procédé physicochimique qui favorise l'agglomération des particules solides fines (colloïdes : matières en suspension (MES)). Cette étape, pouvant avoir lieu avant la précipitation, utilise des coagulants minéraux (sels d'aluminium, sels de fer par exemple) ou des coagulants organiques.

La *floculation* correspond à la formation de microflocs entraînant la création de flocs plus volumineux aidant la décantation des MES. Elle est réalisée grâce à des polymères naturels (silice, amidon, □ ) ou à des molécules organiques à longue chaîne (polyacrylamides, □ ).

La *décantation* facilite la séparation de la phase solide de la phase liquide. Pour se faire, il existe différents types de décanteurs (cylindroconique, lamellaire, □ ).

La *filtration* par filtre presse permet de déshydrater la boue produite afin de respecter la réglementation. Les boues d'hydroxydes métalliques, respectant la réglementation (siccité minimale de 30%), peuvent être ensuite envoyées en centre de stockage réservé aux déchets dangereux de classe 1 (élimination) ou de valorisation.

## II.2) Voie d'élimination et de valorisation des Boues d'Hydroxydes Métalliques

De nombreuses filières existent pour **éliminer ou valoriser les boues d'hydroxydes métalliques** issues de la STEP physico-chimique. Les filières les plus communes pour leur valorisation sont les suivantes :

- la pyrolyse,
- l'hydrométallurgie,
- la pyrométallurgie,
- le conditionnement thermique,
- la valorisation en cimenterie, et
- l'incinération.

La **pyrolyse** (ou thermolyse) est la décomposition thermique des matières organiques et minérales en l'absence d'oxygène ou en atmosphère pauvre en oxygène. Cette réaction thermique conduite à 400-500°C aboutit selon le produit traité à la formation d'un solide carboné, d'une huile ou d'un gaz [Hossain, 2008 ; Schmidt, 2001 ; Xu, 2009]. Ces sous produits sont récupérés en sortie de procédé dans le but de les valoriser comme matière combustible. La pyrolyse des boues d'hydroxydes métalliques du traitement de surfaces conduit à un solide riche en dérivés métalliques pouvant contenir du carbone (provenant de la matière organique). Il peut être introduit soit dans des fours d'aciérie, de fonderie ou de cimenterie en tant que matières premières de substitution, soit dans une chaudière pour la production de chaleur. Les gaz issus de la pyrolyse peuvent être valorisés par combustion et récupération de chaleur (chaleur, turbine, moteur à gaz) après traitement. Les liquides ainsi obtenus subissent un raffinage par extraction et catalyse avant une valorisation énergétique. Ces huiles peuvent entrer dans une turbine de combustion ou un moteur diesel. Les caractéristiques validant l'utilisation de la pyrolyse sont :

- la présence d'une phase organique
- une teneur en chlore inférieure à 2%
- une teneur en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  inférieure à 1%

L'**hydrométallurgie** est une filière constituée d'un ensemble de procédés d'extraction ou de purification des métaux oxygénés [Mooiman, 2005 ; Kariuki, 2009 ; Leclerc, 2002 ; Mambote, 2000 ; Ismael, 2003]. Tous ces procédés sont réalisés en phase aqueuse. Elle



consiste à combiner trois opérations élémentaires (mise en solution, purification, extraction) qui, elles-mêmes, peuvent être réalisées de diverses manières (mise en solution du métal sous l'action d'un acide, d'un oxydant, d'un complexant, d'un gaz sous pression...; précipitation du métal et/ou purification des solutions par cémentation (réaction d'oxydoréduction), électrodéposition, extraction par solvant ou par résine échangeuse d'ions). La majeure partie des réactions chimiques mises en œuvre en hydrométallurgie (mise en solution, purification) sont des réactions d'oxydoréduction. Ce procédé concerne les boues contenant une grande quantité d'un métal à forte valeur ajoutée (**Zn** ou **Ni** avec une composition supérieure ou égale à 15% de la composition métallique totale).

La **pyrométallurgie** est un procédé permettant l'élaboration de métal de composition et de pureté donnée, à partir de minerais ou de produits de recyclage [Masud, 2002 ; Jirang, 2008 ; Moskalyk, 2003 ; Nishimura, 1997]. Les différentes opérations de cette filière sont : tout d'abord un prétraitement thermique (calcination et grillage), ensuite le traitement thermique à proprement dit (fusion) et enfin un traitement post thermique (convertissage et affinage). Cette méthode de valorisation nécessite l'utilisation de fours puissants comme par exemple des hauts fourneaux ou des fours à arc électrique permettant la réalisation de la fusion, de l'affinage du métal, etc. Les techniques de pyrométallurgie s'appuient principalement sur la thermodynamique appliquée aux métaux, aux laitiers et aux gaz et sur les sciences de transfert (thermique ou de masse) des matériaux. Cette technique est appliquée au traitement des piles alcalines dans lesquelles certaines boues hydroxydes métalliques sont ajoutées. Elles doivent être composées au minimum de Cu, Co, Mo et de Ni à 5% ou de Zn à 15%.

Le **conditionnement thermique** est la transformation des boues d'hydroxydes métalliques en concentrés métalliques sans présence de fer pour l'industrie métallurgique (fonderie) [Boeglin, 2005]. Ces concentrés seront utilisés par la suite comme matières premières, sels métalliques et / ou comme granulats pour la fabrication de métaux primaires. Comme dans le cas de l'hydrométallurgie et de la pyrométallurgie, les boues doivent avoir des compositions spécifiques.

En **cimenterie**, l'utilisation de déchets s'effectue dans des conditions particulièrement strictes [Valls, 2000 ; Cyr, 2007]. Ne sont ainsi utilisés que des déchets sélectionnés pour leur compatibilité avec le procédé cimentier et la qualité des ciments. Le processus de fabrication des ciments permet l'utilisation des boues d'hydroxydes métalliques de deux manières :

- en remplacement partiel des constituants de base (calcaire et argile) : cette valorisation correspond à une *valorisation matière*. Traditionnellement, l'industrie cimentière emploie 4/5 de calcaire et 1/5 d'argile pour fabriquer du ciment. Les cimentiers utilisent depuis longtemps des sous produits en substitution des matières premières sans modifier la qualité du ciment tels que des résidus solides riches en calcium, silicium, **fer** ou **aluminium**.
- en remplacement des combustibles fossiles (coke de pétrole, charbon, fioul lourd, □ ) : cette valorisation correspond à la *valorisation énergétique*. Dans ce cas, les boues d'hydroxydes métalliques doivent avoir un pouvoir calorifique inférieur suffisant (PCI). Depuis une vingtaine d'années, les cimenteries réduisent leur consommation d'énergie fossile grâce à l'utilisation de déchets sélectionnés, appelés combustibles de substitution.

Finalement, l'**incinération** consiste à oxyder des déchets dans des fours appropriés. Sous l'action conjuguée de la chaleur et de l'oxygène, l'eau contenue dans les déchets est évaporée et les matières combustibles sont détruites [Shi, 2009 ; Yagüe, 2005; Benzaazoua, 2006 ; Cyr, 2007]. Les déchets sont ainsi minéralisés. Pour des déchets de composition majoritairement organiques, la principale caractéristique de l'incinération est la réduction du volume (à 90% environ) et de la masse (70% environ) des déchets entrants. Cette technique peut être utilisée pour des boues d'hydroxydes métalliques ayant un PCI suffisant.

**Les centres de stockage de déchets ultimes constituent la principale voie d'élimination des boues d'hydroxydes métalliques (BH<sub>p</sub>M).** Les centres de stockage sont classés en 3 catégories, en fonction de la nature des déchets qu'ils accueillent :

- C.S.D.U pour les Déchets Non Dangereux (D.N.D),
- C.S.D.U pour les Déchets Dangereux (D.D) et
- C.S.D.U pour les Déchets Inertes (D.I).

Les boues d'hydroxydes métalliques sont concernées par les C.S.D.U pour les Déchets Dangereux. Les centres de stockage spécifiques aux déchets dangereux accueillent les BH<sub>p</sub>M dans des alvéoles étanches permettant une protection des sols contre les lixiviats pollués. Ces lixiviats sont canalisés et traités en station d'épuration. Dans ces centres, **les boues subissent des traitements de stabilisation / solidification avant enfouissement permettant de les rendre inertes et d'éviter la production de lixiviats pollués**. Différentes techniques de stabilisation et/ou de solidification existent : les procédés à haute température réalisés vers

1200 à 1500°C, les procédés à basse température réalisés vers 110 à 250°C et les procédés à froid. La technique la plus couramment utilisée pour la stabilisation est le procédé à froid. Ce procédé utilise des liants hydrauliques (poudres fines constituées de silicates et d'aluminates de calcium). En présence d'eau, ils forment de nouveaux composés, donnant naissance à un matériau solide. Ces produits ont également une action sur la rétention chimique des polluants :

- action neutralisante vis-à-vis des acides.
- rétention par complexation des anions solubles avec les phases alumineuses des liants.
- rétention par complexation ou précipitation des polluants métalliques avec les phases alumineuses sous forme d'hydroxydes, de sels de fer, de sels de calcium, etc...
- rétention des polluants organiques par les matrices à base de liants hydrauliques, notamment par complexation avec les phases alumineuses et/ou par adsorption.

Les boues sont enfouies uniquement si elles répondent aux critères de déchets ultimes stabilisés définis par l'arrêté du 30 décembre 2002 relatif au stockage de déchets dangereux [Arrêté, 2002]. L'admission des boues est conditionnée par leurs caractéristiques physico-chimiques. Ces caractéristiques sont résumées dans les tableaux 6 et 7.

**Tableau 6: Caractéristiques physiques d'admission des boues**

Paramètres	Valeur limite
pH	4 ≤ 13
Siccité	> 30 %
Fraction soluble globale	< 10 % en masse de déchet sec

**Tableau 7: Caractéristiques chimiques d'admission des boues**

Constituants	Valeur limite (mg/Kg)
As	< 25
Ba	< 300
Cd	< 5
Cr <sup>III</sup>	< 50
Cr <sup>VI</sup>	< 5
Cu	< 100
Hg	< 2
MO	< 30
Ni	< 40
Pb	< 50
Sb	< 5
Se	< 7
Zn	< 200
COT	< 1000
Fluorures	< 500

Le tableau 8 récapitule les différentes filières de traitements des boues en fonction de leur composition métallique [Laforest, 2007a].

**Tableau 8: Synthèse des filières de traitement des boues [Laforest, 2007a]**

BH <sub>p</sub> M contenant	Filières de traitement des Boues d'Hydroxydes Métalliques (BH <sub>p</sub> M)						
	Cimenterie	Conditionnement thermique	Pyrométallurgie	Pyrolyse	Hydrométallurgie	Incineration	C.S.D.U/D.D
Fe	X					X	X
Al	X					X	X
Ni			X	X	X	X	X
Zn		X	X	X	X	X	X
Cu		X	X	X		X	X
Cr							X
Mélange de métaux							X

Les spécificités des filières de valorisation présentées montrent qu'il n'en existe actuellement aucune pour les boues d'hydroxydes polymétalliques (essentiellement C.S.D.U/DD). En effet, du fait de leur versatilité importante en métaux c'est-à-dire avec une composition métallique sans un métal prédominant, la seule solution technique disponible, existant à ce jour, pour les traiter reste donc le C.S.D.U/DD. Cette analyse bibliographique montre l'intérêt de développer une nouvelle voie de valorisation des boues d'hydroxydes métalliques permettant d'éviter le stockage ultime en C.S.D.U/DD. En outre, ce procédé pourrait répondre au concept de MTD imposé par la directive IPPC.

Intéressons nous maintenant aux définitions générales de propriétés de sorption qui nous servirons par la suite de ce mémoire.

## III) La sorption

### III.1) Généralités

La sorption est un phénomène par lequel des molécules se fixent sur les surfaces solides selon divers processus. Pour les phases liquides, ce processus se déroule à la frontière entre la phase solide et la phase liquide. Les principaux mécanismes conduisent à la mobilisation ou à l'immobilisation des polluants. Les termes d'adsorption et de désorption sont plus souvent utilisés [Germain, 2008].

Deux types d'adsorption existent:

- la *physisorption*, qui conserve l'indépendance aux molécules adsorbées, et
- la *chimisorption* qui conduit à la rupture et à la création de liaisons chimiques.

Contrairement à l'adsorption (phénomène de surface), l'absorption consiste à lier une molécule absorbée à une autre entraînant sa disparition par transformation ou modification chimique. De plus, lors de l'adsorption, la molécule engagée n'est pas dégradée et demeure dans sa forme originelle [Techno, 2009].

La quantité d'adsorbat ( $C_s$ ) ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) retenue sur la structure adsorbante est obtenue par différence entre la concentration initiale ( $C_i$ ) ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) et la concentration finale à l'équilibre ( $C_e$ ) ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) d'adsorbat en solution par masse d'adsorbant (g). La relation (4) est :

$$C_s = \frac{(C_i - C_e) * V}{m} \quad (4)$$

Avec  $V$  le volume de la solution (L) et  $m$  la masse d'adsorbant (g),  $C_s$  la quantité d'adsorbat retenue sur la structure adsorbante ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_i$  la concentration initiale ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) et  $C_e$  la concentration à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

## III.2) Adsorption Liquide/Solide

### III.2.1) La physisorption

La physisorption met en jeu des forces de liaisons faibles du type Van der Waals. En général, la sorption physique est un phénomène réversible se produisant à des températures basses mettant en jeu des énergies de sorption faibles (de l'ordre de 5 à 25 kJ mol<sup>-1</sup>) [UCAQ, 2008].

### III.2.2) La chimisorption

La chimisorption met en jeu des énergies de liaison plus importantes. Ce phénomène est irréversible résultant d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée [Moreau, 2003] [UCAQ, 2008]. Les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. La chimisorption met donc en jeu une chaleur de sorption assez grande (en général supérieure à 80 kJ mol<sup>-1</sup>).

Le tableau 9 récapitule les différences entre les phénomènes décrits précédemment.

**Tableau 9: Comparaison de la physisorption et de la chimisorption**

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
<b>Température</b>	Faiblement exothermique	Fortement exothermique
<b>Liaison adsorbat-adsorbant</b>	Liaisons de Van des Waals (réversible car liaisons faibles)	Liaisons covalentes (pas de phénomène réversible)
<b>Sélectivité</b>	Non	Oui
<b>Désorption</b>	Facile	Difficile
<b>Nombre de couches de molécules adsorbées</b>	Couche multimoléculaire	Couche monomoléculaire

La sorption fait également intervenir des règles de chimie plus théoriques telles que les isothermes de Langmuir ou de Freundlich qui permettent de définir plus précisément le type de sorption.

### III.2.3) Isotherme de Langmuir

Les hypothèses de base du modèle de Langmuir sont les suivantes [Inacio, 2002] :

- il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées,
- l'adsorption est limitée à une monocouche d'adsorbat,
- l'adsorption se produit sur un seul type de site en surface.

L'équation de Langmuir (5) peut alors s'exprimer sous la forme :

$$\frac{C_e}{C_s} = \frac{C_e}{C_m} + \frac{1}{C_m * L} \quad (5)$$

Avec  $C_m$  la capacité d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_s$  la quantité de soluté adsorbé ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_e$  la concentration à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) et  $L$  l'énergie d'adsorption

$C_m$  représente la quantité d'adsorbat requise pour former une monocouche à la surface de l'adsorbant (ou capacité d'adsorption) et  $L$ , l'affinité adsorbat/adsorbant.  $C_s$  est proportionnelle à  $C_e$  aux faibles concentrations d'adsorbat et tend vers  $C_m$  aux fortes concentrations d'adsorbat. La représentation graphique de cette équation permet la détermination des valeurs de  $C_m$  et  $L$ . Ce modèle traduit des interactions adsorbat/adsorbant élevées (isotherme de type L). Compte tenu de l'hétérogénéité des **sites d'adsorption**, il est peu fréquent qu'un seul modèle traduise les phénomènes sur un large domaine de concentration en solution. Une autre méthode de modélisation existe : l'isotherme de Freundlich.

### III.2.4) Isotherme de Freundlich

Contrairement aux hypothèses du modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich suppose qu'il existe des interactions entre les molécules adsorbées et une hétérogénéité de surface et donc que l'adsorption n'est pas limitée.

La relation de Freundlich (6) s'exprime de la manière suivante [Inacio, 2002] :

$$C_s = K_f * C_e^{1/n_f} \quad (6)$$

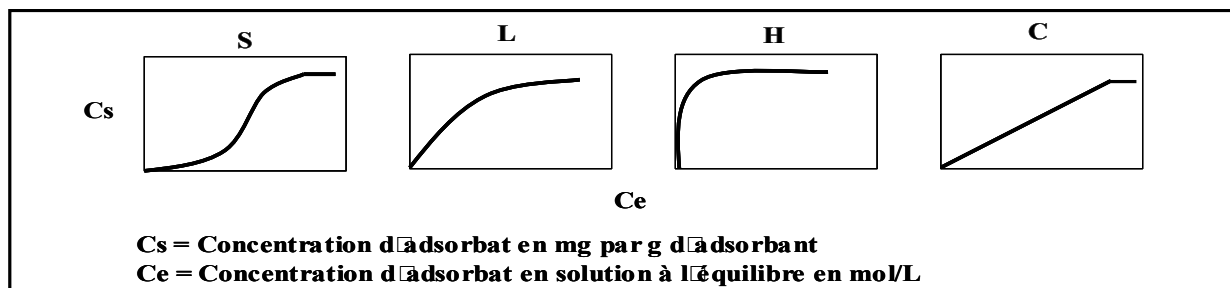
Ce qui donne sous forme logarithmique la relation (7) :

$$\text{Log}C_s = \text{Log}K_f + \frac{1}{n_f} \text{Log}C_e \quad (7)$$

Avec  $C_s$  la quantité de soluté adsorbée ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_e$  la concentration d'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $K_f$  le pouvoir adsorbant du support ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) et  $n_f$  l'affinité adsorbat/adsorbant.

### III.2.5) Représentation graphique des isothermes de Freundlich et exploitation

Pour des solutions diluées, plusieurs isothermes d'adsorption peuvent être identifiées selon la classification de Giles [Giles, 1960]. La figure 10 présente les 4 classes existantes pour un soluté organique. **La forme de l'isotherme rend compte du mécanisme d'adsorption et dépend de la nature de la molécule organique et de la surface de l'adsorbant.**



**Figure 10: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles [Giles, 1960]**

L'isotherme de type S ( $n_f < 1$ ) exprime une augmentation de l'adsorption au fur et à mesure que la concentration en soluté croît lentement pour les faibles concentrations et rapidement pour des valeurs plus élevées de  $C_e$ . L'allure de la courbe correspond à une orientation verticale de la molécule de soluté par rapport à la surface de l'adsorbant lors d'attractions modérées. Le type S témoigne de plus, d'une compétition entre le soluté et le solvant ou d'autres molécules en présence à la surface des sites d'adsorption.

L'isotherme de type L ( $n_f > 1$ ) montre que le nombre de sites vacants diminue avec l'augmentation de  $C_e$ . Il traduit une haute affinité adsorbat/adsorbant, avec la possibilité pour le soluté de s'adsorber verticalement ou horizontalement à la surface de l'adsorbant, traduisant une compétition faible entre l'adsorbat et le solvant pour les sites de l'adsorbant soit une forte affinité adsorbat/adsorbant. Le type L est spécifique d'un processus de chimisorption donc l'isotherme peut être modélisée par Langmuir.



L'isotherme de type H ( $n_f \gg 1$ ) représente le cas extrême de l'isotherme de type L et traduit d'une affinité très forte adsorbat/adsorbant. Cette allure de courbe, peu habituelle, est rencontrée pour des molécules organiques à haut poids moléculaire.

L'isotherme de type C ( $n_f = 1$ ) existe dans le cas où la quantité de soluté adsorbé ( $C_s$ ) et sa concentration à l'équilibre ( $C_e$ ) évoluent linéairement jusqu'à une certaine concentration. Au-delà de cette concentration, un plateau horizontal est atteint. Cette allure caractérise une dissolution du soluté dans une solution. Il s'agit d'un processus de physisorption avec des interactions coopératives entre l'adsorbat et l'adsorbant.

### III.2.6) Paramètres influençant l'adsorption

Les paramètres pouvant influencer l'adsorption sont [Tardif, 2006] :

- le pH (piégeage d'une forme aqueuse bien précise du polluant)
- la température (cinétique d'adsorption)
- la surface spécifique (quantité de site adsorbant)
- la concentration en adsorbat (influence le type d'interactions (S, L, H, C) mis en jeu lors de l'adsorption)
- le temps de contact (permettant la fixation du polluant lors du processus d'adsorption)
- le rapport Solide/Liquide (nombre de sites adsorbants/dispersion du polluant)

### **III.3) La désorption (ou lixiviation)**

La désorption est le phénomène inverse à l'adsorption. Il peut être évalué par des tests de lixiviation. Le phénomène de lixiviation peut être défini comme étant l'extraction de certains constituants d'une phase solide après avoir été mis en contact avec un solvant dont la composition peut varier [Rendek, 2006]. Pour les déchets, ces tests sont considérés comme des outils indispensables pour connaître leur comportement à long terme lorsqu'ils sont stockés et/ou valorisés. Ces tests déterminent également les paramètres essentiels contrôlant le relargage de polluants [Apichat, 2000]. Pour le sol, ils décrivent les interactions se produisant avec l'eau pour caractériser les risques de pollutions liés à l'entraînement par les eaux d'éléments polluants contenus dans le sol [Blanchard, 2000].

Avant tout enfouissement, des tests de lixiviation sont effectués sur les déchets ; l'acceptation en centre de stockage CSDU / DD dépend des résultats de ces tests [Arrêté, 2002].

### III.3.1) Facteurs influençant la lixiviation

Différents facteurs influencent le relargage des éléments contenus dans une matrice solide : ils peuvent être physiques, chimiques ou biologiques [Blanchard, 2000]. Cependant, pour des raisons pratiques et économiques, certains paramètres ne peuvent pas être modifiés au niveau industriel et sont difficilement modifiables et quantifiables lors des essais en laboratoire. Ainsi, les paramètres généralement étudiés pendant les tests de lixiviation sont :

- **le type de solvant** : le solvant d'extraction utilisé doit être représentatif du milieu tout en ayant des propriétés d'extraction significatives pour la majorité des composés hydrosolubles. Le solvant le plus couramment utilisé est l'eau ultra pure [BRGM, 2000].
- **le rapport liquide/solide (L/S)** : en pratique, celui-ci est choisi afin d'assurer la dissolution des polluants mais également pour produire suffisamment de lixiviat pour la réalisation des essais [BRGM, 2000]. Le rapport L/S de 10 est le plus souvent utilisé pour favoriser la solubilisation des espèces chimiques et éviter la saturation de la solution [Ofir, 2008].
- **la granulométrie des échantillons** : la granulométrie est un paramètre fondamental dans la lixiviation. En effet, pour une masse donnée, la surface d'échange sera d'autant plus importante que la granulométrie sera faible ce qui aura donc des conséquences sur le relargage [BRGM, 2000]. Si nécessaire, le matériau peut être broyé pour augmenter la surface d'échange entre le matériau et l'eau [Ofir, 2008].
- **le temps de contact** : la durée requise pour la lixiviation dépend du type de matériau, de l'agent lixiviant, du pH, de la température, de la vitesse d'agitation, etc. Le temps d'agitation va donc influencer la quantité d'éléments relarguée dans la solution lixivante. Dans certains tests, il est possible de renouveler la solution lixivante pour éviter sa saturation et observer la cinétique de relargage.
- **le pH** : le pH de l'agent lixiviant (eau par exemple) peut être neutre au départ mais peut évoluer dans le temps en fonction des propriétés acido-basiques des espèces

chimiques présentes dans le matériau analysé. Au contraire, il peut être décidé de maintenir un pH constant pour la solution tout au long de l'essai [Ofrir, 2008].

### III.3.2) Tests de lixiviation

A l'heure actuelle, il n'existe pas une norme unique de référence internationale relative à la lixiviation. De plus, la majorité des protocoles existants sont relatifs à la lixiviation des déchets tels que les mâchefers ou à la lixiviation des sols. Malgré l'existence de normes AFNOR et à la vue de la diversité des protocoles de lixiviation décrit dans la littérature, **il s'avère nécessaire de sélectionner le test qui sera le plus représentatif.**

Deux types de tests peuvent être utilisés pour réaliser des expériences de lixiviation :

- les tests en batch agité (réacteur fermé), et
- les tests en batch percolant (en colonne).

Les tests en batch agité sont des méthodes dans lesquels l'échantillon est placé dans un volume donné de solution lixiviante pendant une durée déterminée. La plupart de ces méthodes exigent une agitation permettant d'assurer le contact constant entre l'échantillon et la solution lixiviante. A la fin de la période d'agitation, le lixiviat est récupéré et analysé [Kim, 2003]. Dans les tests en colonne, les échantillons utilisés sont des systèmes structurés. La solution lixiviante s'écoule à travers une colonne verticale de manière ascendante puis est collectée par fraction et analysée. Les particules d'adsorbant sont immobiles et la solution de lixiviation s'écoule par percolation entre ou à travers les particules solides, entraînant ainsi les constituants dissous [Blanchard, 2000].

Néanmoins, il est possible de citer la norme AFNOR X-31 210. En effet, la norme AFNOR « X31-210 » est un test facile, simple et relativement rapide à mettre en œuvre puisqu'un faible niveau de technicité est requis. La filtration peut poser quelques problèmes de colmatage. De plus, des difficultés liées au taux d'humidité des déchets et au dégazage de certains échantillons en enceinte fermée peuvent être rencontrées. [AFNOR X-31 210 ; Abriak N-E et al, 2003]

Le choix de ces deux tests se fait en fonction des conditions à reproduire et des objectifs attendus. Les tests d'extraction, agités en batch, permettent de mesurer des propriétés

chimiques du système adsorbant/lixiviat telles que l'adsorption-désorption. Par contre, les mécanismes physiques sont plus souvent mesurés par les des tests d'extraction sans agitation (tests en colonne) qui prennent en compte les phénomènes physiques tels que la diffusion plutôt que les propriétés chimiques [Lespagnol, 2003].

#### *III.3.2.1) Batch agité*

Le réacteur utilisé est fermé de conception très simple : il s'agit de flacons fermés dans lesquels les échantillons à analyser (sol, déchets, boues ) sont mis en suspension dans une solution aqueuse. Le tout est agité pendant un temps (t) avant analyse de la solution lixivante finale. L'annexe 2 liste la majorité des tests de lixiviation en batch agité utilisés dans le monde.

La plupart de ces tests utilisent les mêmes paramètres mais avec des valeurs numériques différentes. De nombreux tests ont des objectifs similaires et s'appliquent aux mêmes déchets mais différent de par leurs noms et leurs pays d'origine. Dans l'annexe 3, seuls les tests les plus utilisés pour chaque pays ont été répertoriés avec leurs principaux paramètres et leurs descriptions.

#### *III.3.2.2) Batch percolant*

Les tests de lixiviation peuvent être aussi faits en batch percolant [Vigianti, 2007]. A la différence des tests en batch agité, ils se réalisent dans une colonne. La colonne contient la phase adsorbante tandis que la solution contient la solution lixivante qui s'écoule de façon ascendante dans la colonne (annexes 2 et 3).

Nous allons maintenant nous intéresser à une famille de composés (les Hydroxydes Doubles Lamellaires) pouvant s'apparenter à une boue synthétique parfaite de composition chimique connue contrairement aux boues d'hydroxydes métalliques.

## IV) Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) : ou boues synthétiques de laboratoire

Depuis ces dernières années, l'intérêt croissant de la communauté scientifique pour les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) est dû en grande partie à leurs propriétés uniques (catalyseur, échangeur anionique, adsorption). Après une brève description de leur structure et de leurs propriétés, les méthodes de synthèses ainsi que les possibilités d'élimination des métaux lourds par leur utilisation seront détaillées.

### IV.1) Généralités

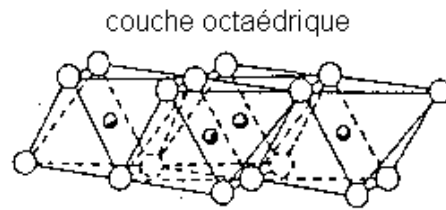
#### IV.1.1) Caractéristiques physiques

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) sont des composés de formule chimique générale  $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2X^{q-}_{x/q} \cdot nH_2O$  [Rives, 2001]. Ces composés non silicatés sont aussi appelés argiles anioniques. Le composé naturel de cette famille le plus répandu est l'hydrotalcite de formule  $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$ , qui prête d'ailleurs souvent son nom à l'ensemble des HDL. En fait, qu'ils soient naturels ou synthétiques, leurs propriétés physico-chimiques sont étonnantes et se rapprochent de celles des argiles de par leur structure, leur texture et leur capacité d'échange anionique (C.E.A.).

Les HDL cristallisent généralement dans une symétrie rhomboédrique (3R) et sont composés de feuillets hydroxydes de formule  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}$ . La charge positive (substitution de  $M^{2+}$  par  $M^{3+}$ ) est compensée dans l'interfeuillet par la présence d'anions accompagnés de molécules de solvant. La densité de charge du feuillet « x » (comprises entre 0,2 et 0,33) est équivalente au rapport du métal trivalent  $M^{3+}$  sur la somme des métaux ( $M^{2+}+M^{3+}$ ) selon l'équation (9) :

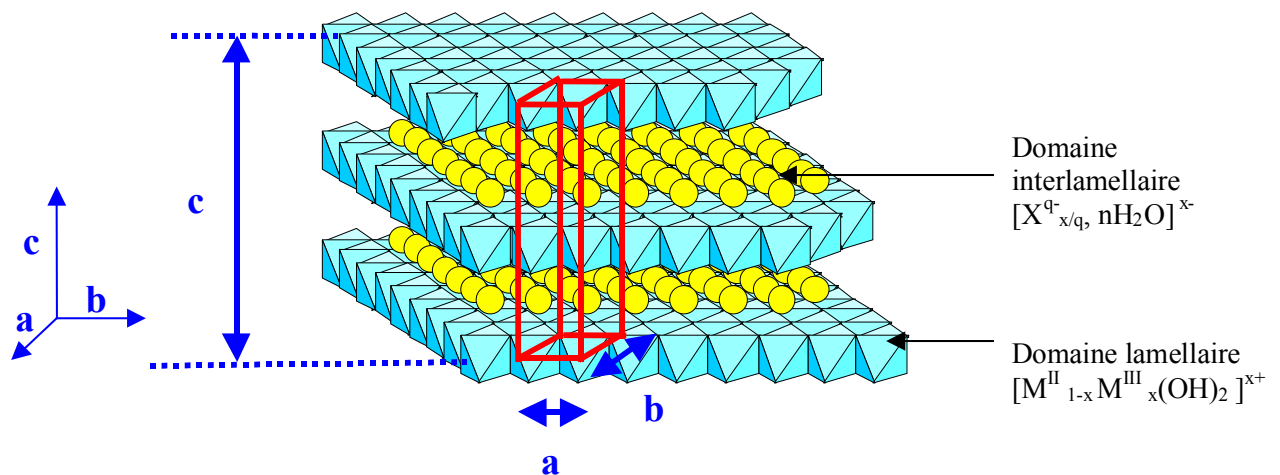
$$x = \frac{M^{3+}}{(M^{2+} + M^{3+})} \quad (9)$$

Le taux de substitution est à relier au rapport  $M^{2+}/M^{3+}$  (compris entre 2 et 4). Ces feuillets sont constitués d'octaèdres  $M(OH)_6$  accolés par leurs arêtes, de manière coplanaire (figure 11).



**Figure 11: Schéma d'une couche octaédrique**

Les cations métalliques divalents et trivalents sont répartis aléatoirement dans le feuillet. L'espace inter-lamellaire est, quant à lui, constitué d'anions et de molécules de solvants ( $X^{q-}_{x/q} \cdot nH_2O$ ). La figure 12 représente une structure générale d'un HDL.



**Figure 12: Structure générale d'un HDL**

*Avec  $a$  : distance Métal-Métal,  $b$  : distance Métal-Oxygène,  $c$  : 3 fois la distance inter feuillet*

Le paramètre de maille ( $a$ ) dépend de «  $x$  » tandis que le paramètre de maille ( $c$ ) est fonction de la nature de l'anion (taille, charge, orientation) et des molécules neutres insérées ( $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $\dots$ ) dans les interfeuillets.

#### IV.1.2) Caractéristiques chimiques

De formule chimique générale  $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2X^{q-}_{x/q}.nH_2O$ , les HDL sont composés de métaux, d'anions et de molécules de solvant. Les métaux constituant les feuillets peuvent être [Rives, 2001] :

- pour les métaux divalents :  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , etc
- pour les métaux trivalents :  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ , etc

L'espace inter-feuillet, quant à lui, peut être constitué [Forano, 2006 ; Rives, 2001] :

- **d'halogénures** ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ),
- **d'anions non métalliques** ( $BO_3^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ , etc),
- **d'anions oxo-métalliques** ( $VO_4^{3-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ , etc),
- **de complexes anioniques de métaux de transition** ( $Fe(CN)_6^{3-}$ ),
- **d'anions organiques moléculaires et macromoléculaires** ( $CH_3COO^-$ ,  $C_6H_5COO^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ , etc),
- **de molécules neutres** ( $H_2O$ ,  $CO_2$ )

#### IV.1.3) Propriétés fondamentales des HDL

Les HDL montrent certaines caractéristiques physiques et chimiques particulières justifiant leur application en environnement, parmi lesquelles, leurs propriétés basiques (de type Brönsted) [Rousselot, 2002], leur stabilité thermique (régénération de la structure HDL « effet mémoire » pour des températures inférieures à 400°C), leurs propriétés de surface (20 à 85 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) [Tatangelo, 2006] et leur **capacité d'échange anionique (C.E.A)**.

Une définition simple de la capacité d'échange anionique est alors illustrée par l'équation 10 (pour un anion monovalent inclus dans un HDL) :

$$C.E.A = \frac{x.10^5}{M} \text{ (méq/100g)} \quad (10)$$

Avec  $M$  : masse molaire relative à une unité de formule ( $\text{g.mol}^{-1}$ ),  $x$  : rapport de substitution

des cations divalents par les trivalents 
$$x = \frac{M^{3+}}{(M^{2+} + M^{3+})}$$

Cette équation montre que la C.E.A est dépendante du taux de substitution «  $x$  ». Par conséquent, plus la substitution de  $M^{2+}$  par  $M^{3+}$  est importante, plus la capacité d'échange anionique sera élevée. Cette C.E.A peut être assimilée à une propriété de sorption. Le pouvoir adsorbant est donc contrôlé par «  $x$  » pour des cations métalliques donnés et par l'anion inséré. La C.E.A typique des HDL est d'environ  $3,5 \text{ méq.g}^{-1}$  [Rives, 2001].

Pour un anion inter-feuillet donné, la capacité d'adsorption dépend fortement du choix du métal divalent et du métal trivalent. La capacité d'adsorption des HDL suit l'ordre suivant :

- $M^{3+}$  :  $\text{Al}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ga}^{3+} > \text{Bi}^{3+}$
- $M^{2+}$  :  $\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$

Miyata (1983) a montré que les anions ont des affinités différentes avec les phases HDL. Ainsi, des anions divalents auront une plus grande affinité que des anions monovalents. Il a défini un ordre d'affinité pour les anions mono et divalents. Les ordres d'affinité sont les suivants (de l'affinité la plus grande à la plus petite pour la phase HDL) :

- $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$
- $\text{CO}_3^{2-} > \text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_8\text{S}^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$

Cette affinité avec la phase HDL contrôle ainsi la capacité d'échange anionique ; cette dernière étant faible lorsque l'affinité est grande. Notons que les HDL contenant des carbonates (HDL les plus stables) auront une C.E.A très limitée contrairement à des HDL contenant des chlorures, des sulfates, etc...

#### IV.1.4) Domaines d'application

Les propriétés physico-chimiques des HDL en font donc des matériaux très intéressants dans de nombreux domaines. En effet, les hydroxydes doubles lamellaires peuvent être utilisés en tant que [El Malki, 1991, Tatangelo, 2006 ; Tardif, 2006, Forano, 2005] :

- **catalyseur** : activité intéressante des oxydes mixtes, obtenus par décomposition thermique. Ils sont employés en catalyse basique pour des réactions de polymérisation, de condensation, de déshydrogénation et d'alkylation, grâce à l'existence en surface de



sites  $O^{2-}$  très basiques. Ils peuvent être aussi utilisés dans des réactions de réduction et d'oxydation et comme support de catalyse.

- **matériaux pour électrodes modifiées** : immobilisation sur une électrode des molécules électroactives afin d'améliorer et d'accélérer les transferts électroniques. Ils sont utilisés dans les réactions chimiques électroassistées tels que l'électrosynthèse, l'électrocatalyse et l'électroanalyse.
- **précurseurs de matériaux** : possibilité d'obtenir une grande variété de mélange d'oxydes, après calcination, qui peuvent ensuite être utilisés dans de nombreuses applications (reconstruction, catalyse, céramiques, etc.).
- **matériaux pour l'environnement** : piégeage de polluants chimiques organiques ou inorganiques écologiquement indésirables, utilisation des HDL comme support ou catalyseur pour la dégradation de polluants chimiques.

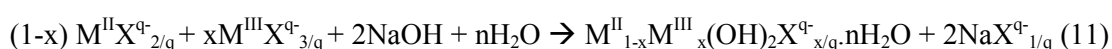
#### IV.1.5) Méthodes de synthèse des HDL

Ces composés, rares à l'état naturel, sont facilement préparés au laboratoire par des méthodes de synthèse reposant sur des réactions de précipitation et de dissolution-précipitation. Les méthodes de préparation principalement utilisées sont [Inacio, 2002] :

- la méthode **sel-oxyde**
- la méthode de **reconstruction**
- la méthode de **co-précipitation à pH variable, par ajout brutal d'une base ou à pH constant**

Seule la méthode de synthèse par co-précipitation à pH constant (la plus répandue) sera développée.

La **co-précipitation à pH constant** est réalisée par ajout simultané et à débit fixe de la solution de sels métalliques et de la solution aqueuse basique, de manière à maintenir une valeur du pH définie préalablement en fonction du domaine de co-précipitation totale des métaux. La synthèse de HDL se fait selon la réaction suivante (11) :



Afin d'améliorer la cristallinité des phases HDL synthétisées à pH constant, il est possible de faire subir au précipité obtenu un traitement hydrothermal à une température comprise entre 60°C et 200°C. Cette méthode de synthèse permet d'avoir une influence importante sur les caractéristiques structurales, chimiques et de textures des phases élaborées. Les structures obtenues à pH constant ont de surcroît une meilleure cristallinité, des particules de taille inférieure, une surface spécifique plus importante et enfin un diamètre de pore moyen important [Forano, 2006]. Cependant elle peut être limitée par des réactions compétitives comme la précipitation de sels métalliques, qui peut exister pour des anions avec une haute affinité en métal, tels les phosphates et les oxométallates [Tatangelo, 2006].

#### IV.1.6) Limites de leur application

Malgré les propriétés remarquables des HDL, leur utilisation est restreinte [Prasanna, 2006a ; Prasanna, 2006b]. Les raisons sont :

- leur grande affinité pour les carbonates (due à la dissolution du CO<sub>2</sub> de l'air ambiant). En effet, les HDL formées avec les carbonates sont les plus stables et des échanges anioniques peuvent être difficiles voire impossibles,
- pour des applications environnementales, les contre-ions tels que les nitrates ou les chlorures contenus dans les HDL utilisés pour la sorption d'anions sont considérés comme des polluants,
- les réactions d'échanges anioniques nécessitent une concentration de l'anion à piéger deux à cinq fois supérieures à la stœchiométrie nécessaire à la réaction,
- une solubilité potentielle dans l'eau des HDL. Elle est dictée par la solubilité du sel du cation divalent, et,
- les HDL formés à partir de l'anion polluant doivent être moins solubles que l'HDL original.

#### **IV.2) Sorption sur HDL**

De nombreux travaux sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires se développent depuis ces dernières années. Les références citées montrent ce phénomène. Utilisés principalement

comme catalyseurs, les HDL trouvent de plus en plus d'applications très diverses en environnement notamment pour la dépollution de sols environnementaux et la prévention de la dispersion des polluants dans le milieu naturel. Ainsi leurs propriétés particulières permettent le piégeage :

- **de molécules organiques ou dérivés** (acides carboxyliques, Hydrocarbure Aromatique Polycyclique, phénol, citrates,□ ) [Carlino,1996 ; Ulibarri, 2001 ; Kameda, 2009 ; Pavan, 1999 ; Lei, 2005 ; Kanezaki, 1994 ; Chen, 2008 ; Hermosin, 1995 ; Hussein, 2002], de types pesticides anioniques ou polaires [Inacio, 2001 ; Bruna, 2008], de colorants [Auxilio, 2009 ; Bouraada, 2008 ; Marangoni, 2009]
- **des métaux lourds sous forme cationiques** [Tarasov, 2003 ; Lehmann, 1999 ; Grady, 1995 ; Lazaridis, 2003 ; Peres, 2006]
- **des anions non métalliques** (nitrates, phosphates,□ ) [Zhang, 2006 ; Chatelet, 1996 ; Rives, 1999]
- **des anions oxo-métalliques** (sélénates, arsénates, chromates,□ ) [Depège, 1994 ; Bujdoso, 2009 ; Carja, 2005 ; Lehmann, 1999 ; Bryan, 2003 ; O'Neill, 1990 ; Dousova, 2003 ; Miyata, 2000 ; Kovanda, 1999 ; Lazaridis, 2003 ; Rhee, 1997 ; Goswamee, 1998 ; Chatelet, 1996 ; Rives, 1999 ; Doeuff, 1989 ; Prasanna, 1996 ; Terry, 2004 ; Guo, 2001 ; Wang, 2006a ; Wang, 2006b]
- **de complexes anioniques** [Holgado, 1996 ; Crespo, 1997]

Différents auteurs ont montré que les phases HDL ont de bonnes capacités d'adsorption et de nombreuses études concernant l'adsorption du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  ont été faites. Par exemple, Wang et al (2006), pour la phase HDL Li/Al ont montré que l'adsorption du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  est relativement rapide et que la désorption était possible. Toujours pour cette même phase, Hsu et al (2006) ont prouvé que le relargage de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  adsorbé est un processus lent dépendant de la température. P. Terry (2004) a montré que l'échange des ions avec un HDL calciné est plus rapide et qu'il est moins dépendant du pH, que le taux d'adsorption est meilleur comparé à un HDL non calciné. Alavarez-Ayuso et al (2005) ont étudié l'application des hydrotalcites (HT) calcinées et non calcinées pour la purification des effluents industriels en utilisant le chrome contenu dans les eaux usées d'une industrie de traitement de surfaces. Ils ont démontré que la sorption sur hydrotalcite est un processus rapide (moins d'une heure), quelle que soit la concentration en chrome de départ. De plus, la sorption est dépendante du temps, de la dose de l'adsorbant et de la concentration initiale de chrome.

## V) Conclusion

Durant cette première partie, le contexte réglementaire et industriel du traitement de surfaces a été exposé. Il a été souligné que ce secteur d'activité engendre une pollution aqueuse importante notamment en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . De ce fait, une réglementation contraignante en termes de type de polluants et de concentration a été mise en place par l'administration afin de limiter l'impact sur l'environnement. De plus, la directive IPPC impose aux installations de traitement de surfaces concernées de mettre en œuvre des techniques ayant des performances équivalentes aux MTD des BREFs. Ceci implique que tous les industriels doivent adapter une stratégie de prévention de l'environnement pour limiter la quantité importante de déchets générés. En effet, la détoxification des effluents industriels entraîne une production de déchets notamment les boues d'hydroxydes métalliques en grande quantité (200k tonnes par an pour la France) : ceci engendre des coûts importants pour l'industriel. Pourtant, il est possible de valoriser ces Boues d'Hydroxydes Métalliques (BH<sub>PM</sub>).

L'étude bibliographique a montré l'existence de voies de valorisation pour les boues d'hydroxydes métalliques comme par exemple l'hydrométallurgie ou la pyrométallurgie mais elles ont leurs propres limites. Insistons sur le fait que ces méthodes ne sont valables que dans le cas où les boues ont une composition chimique à haute teneur en métaux à haute valeur ajoutée (environ 15%) (Cu, Ni, Zn, ...). Dans le cas d'une PME de traitement de surfaces multi-revêtement, les boues produites n'auront pas forcément une grande teneur en métaux à haute valeur ajoutée et ne seront donc pas valorisables. Ce type de déchet est finalement envoyé en centre de stockage des déchets ultimes pour déchets dangereux afin d'être éliminé.

Le point intéressant mis en exergue grâce à cette étude bibliographique est le mode de production des boues. En effet, ces dernières sont produites lors de l'étape de précipitation des sels métalliques en solution par de la soude à pH constant. En outre, cette méthode est le moyen le plus utilisé pour la synthèse d'Hydroxydes Doubles Lamellaires. Il est donc possible de faire le rapprochement entre la production de boues d'hydroxydes métalliques et la synthèse des HDL, et finalement d'émettre, l'hypothèse suivante : ***lors de l'étape d'insolubilisation des métaux dans la STEP, il se produit des boues d'hydroxydes métalliques qui peuvent être constituées de phases HDL et qui pourraient piéger des polluants.***

## VI) Problématique et objectif de la thèse

En supposant la présence d'HDL dans la boue, il est probable que ces derniers confèrent à la boue leurs propriétés, en partie ou en totalité, et en particulier celle de sorption. **En effet, si la boue peut adsorber les mêmes types de polluants que les HDL, il est possible de les concevoir comme adsorbant de polluant.**

Etant donné que le contexte de l'étude est celui du traitement de surfaces, le polluant potentiellement intéressant est le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  du fait de sa consommation importante et de sa valeur limite d'émission très faible (0,1 ppm) indiqué par l'arrêté ministériel du 30 juin 2006. Si les boues sont capables d'éliminer le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  des effluents aqueux industriels, l'une des conséquences de ce traitement curatif serait la suppression de l'étape de déchromatation dans la station d'épuration (réduction du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  en  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ). Ceci engendrerait également un gain économique non négligeable. De plus, le procédé envisagé de **valorisation des boues d'hydroxydes métalliques** pourrait être candidat au s'il s'avérait efficace. La figure 13 présente schématiquement la problématique du sujet de recherche.

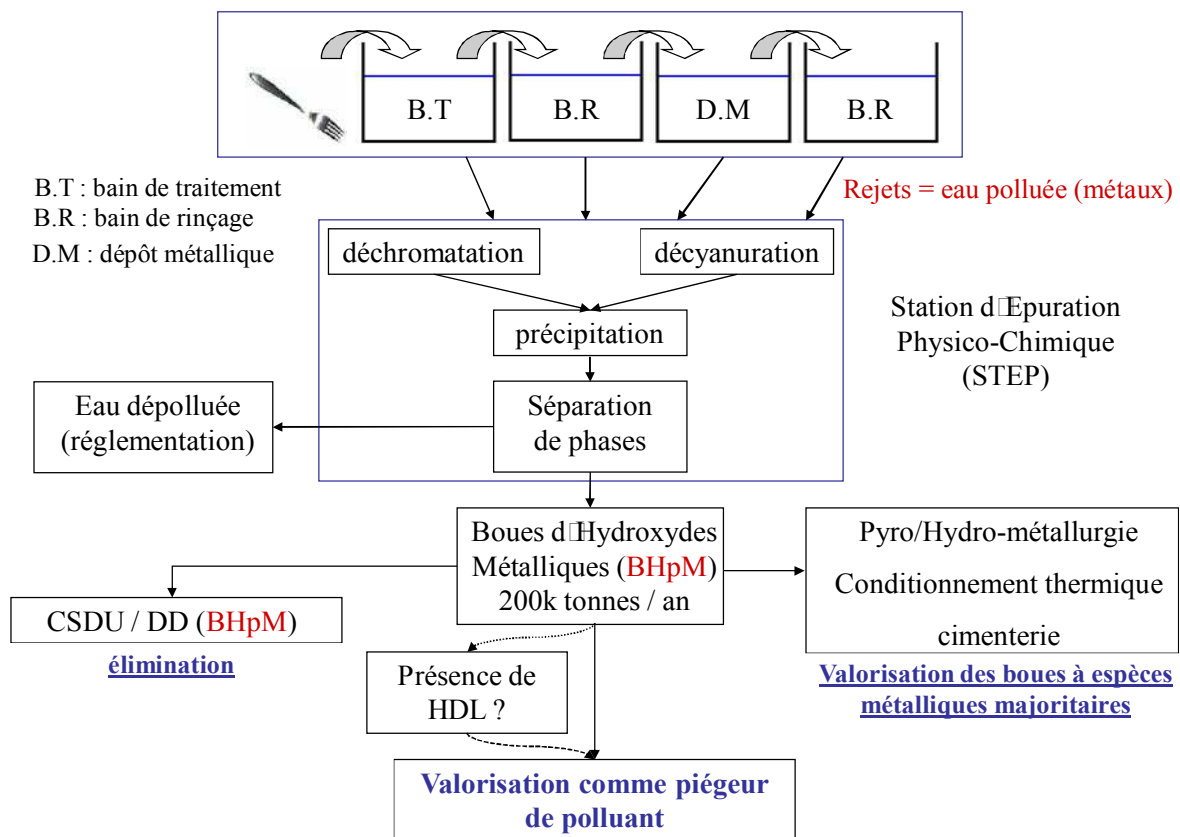


Figure 13: Résumé de la problématique

**Le but de ce travail de recherche est donc d'ouvrir une nouvelle voie de valorisation des boues d'hydroxydes métalliques en tant qu'adsorbant de pollution et de le valider MTD. Le polluant choisi pour cette étude est le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Il est utilisé couramment sous forme de chromates ou de dichromates (anions) dans le secteur de l'industrie du traitement de surfaces.**

La seconde partie de ce manuscrit sera consacrée à la description du matériel et des méthodes employées pour mener à bien ce travail de recherche. Les protocoles de sorption/ lixiviation que ce soient en batch agité ou percolant et le protocole de synthèse des HDL y seront explicités.



## **Partie II : Matériels et Méthodes**





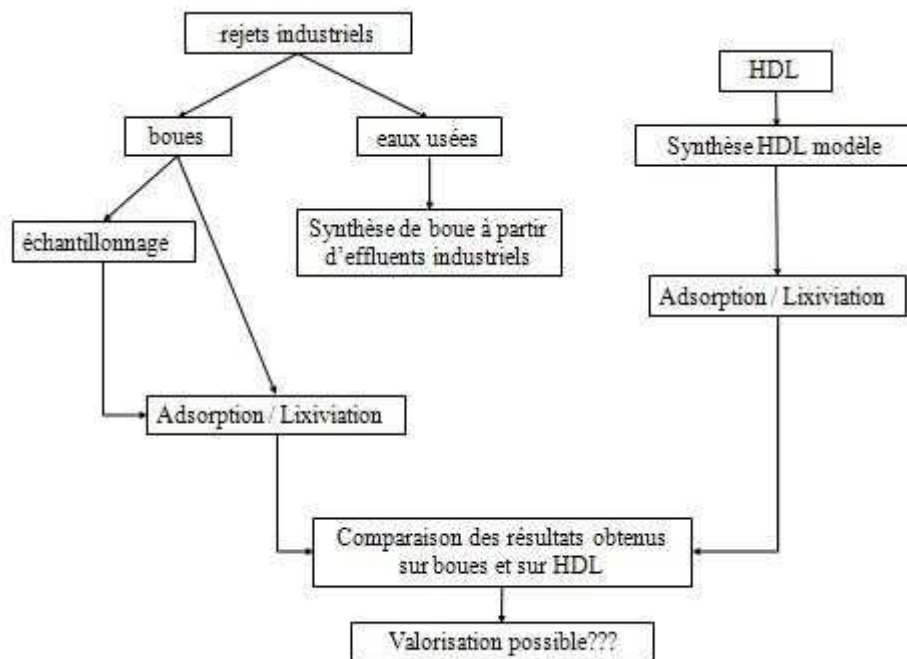
## Partie II : Matériels et Méthodes

Cette seconde partie concerne la présentation des différents protocoles utilisés lors de ce travail de recherche. Le matériel et les différents montages présentés ci-après ont été commandés et assemblés au fur et à mesure que nous avançons dans cette thèse. En effet, ayant très peu de travaux de référence, il était difficile de prévoir nos expérimentations et donc de définir nos besoins matériels. De plus, la littérature ne révèle que très peu de recherches basées sur la valorisation des boues d'hydroxydes métalliques contrairement aux boues à composante organique majoritaire [Zhang, 2005 ; Wei, 2008; Sirinuntapiboon, 2008; Ju, 2008 ; Thawornchaisit, 2007 ; Rozada, 2008; Bouzid, 2008; Iddou, 2008].

Les travaux de recherche menés par Adeline Tatangelo lors de sa thèse ont pu montrer que les boues d'hydroxydes métalliques ont de bonne capacité de sorption au même titre que les hydroxydes doubles lamellaires à base [Zn-Ni-Cr] et [Zn-Ni-Al] [Tatangelo, 2006]. Cette thèse est donc inscrite dans la continuité de cette phase exploratoire développée par le centre SITE en collaboration avec le Laboratoire des Matériaux Inorganiques (LMI) de Clermont-Ferrand.

Comme son titre l'indique, cette partie II présente dans un premier temps le matériel acquis et utilisé tout au long de cette étude. Il est à noter qu'il a fallu presque 12 mois pour obtenir le matériel nécessaire pour mener à bien ce projet de recherche. Dans un second temps, elle développera et explicitera les différents protocoles mis en place pour répondre à notre objectif principal : la création d'une nouvelle voie de valorisation des boues d'hydroxydes métalliques.

La figure 14 résume les différentes étapes de ce projet de recherche. Deux parties majeures le composent : l'utilisation des boues d'hydroxydes polymétalliques et l'utilisation de boues synthétiques (HDL) pour le piégeage du chrome sous sa forme hexavalente.



**Figure 14: Représentation schématique des deux étapes expérimentales**

## I) Matériels

Le matériel utilisé, lors des expériences de sorption, diffère selon le composé étudié (boues brutes industrielles ou boues synthétiques de laboratoire) tandis que les moyens analytiques restent inchangés. Le premier chapitre décrit les différents montages réalisés pour les boues puis pour les HDL ainsi que les moyens analytiques employés.

### I.1) Montage d'adsorption/lixiviation

Les deux méthodes (batch agité et par percolation), pouvant être facilement employées en milieu industriel, il était intéressant de tester cette voie de valorisation selon différents protocoles afin de fournir le plus d'outils possibles dans l'optique de leur application au niveau industriel en tant qu'adsorbant de polluant.

### I.1.1) en batch agité

Les premières expériences d'adsorption et de lixiviation se sont déroulées sur une plaque multipostes 15 postes VARIOMAG à agitation magnétique et à vitesse d'agitation réglée pouvant aller de 100 à 990  $\text{tr.min}^{-1}$  (figure 15).



**Figure 15: Illustration de la table multiagitation lors d'une expérience d'adsorption/lixiviation en batch agité**

### I.1.2) par percolation

Le montage par percolation nécessite une pompe péristaltique (ISMATEC réglo-digital) à deux canaux allant de 1,6 à 160  $\text{tr.min}^{-1}$  permettant d'ajuster le débit à une valeur souhaitée et d'une colonne en verre d'une longueur de 200 mm avec un diamètre interne de 16 mm (figure 16).



**Figure 16: Expérience en Batch percolant**

## I.2) Synthèse d'Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)

La synthèse s'effectue dans un réacteur cylindrique en polypropylène d'1 L (112mm x 151mm). Le réacteur (figure 17) est connecté à :

- un pHmètre KNICK 765 par une électrode de pH afin de réaliser les synthèses à pH constant
- deux pompes péristaltiques (ISMATEC réglo-digital) à deux canaux allant de 1,6 à 160 tr.min<sup>-1</sup> permettant l'ajout simultané et contrôlé de la solution métallique et de la solution de soude, et
- d'un agitateur à pale allant de 50 à 2000 tr.min<sup>-1</sup> muni d'une hélice marine à trois pales permettant d'homogénéiser le milieu réactionnel.

Afin d'assurer une bonne répétabilité dans les synthèses, les débits des pompes péristaltiques et le pH de chaque synthèse sont contrôlés et régulés par le logiciel informatique *Labworldsoft* (annexe 4).



**Figure 17: Illustration du montage de synthèse d'HDL**

*Remarque : Il est possible de produire de la boue à partir d'effluents industriels en se basant sur le montage de synthèse des HDL. L'annexe 5 présente le pilote de précipitation ainsi que le filtre presse permettant la synthèse de boue d'hydroxydes métalliques.*

### **I.3) Moyens analytiques**

La phase aqueuse de chaque expérience a été analysée par ICP (Inductively Coupled Plasma) (JOBIN-YVON Activa) à l'ENSM.SE. L'étalonnage de l'appareil est fait en préparant diverses solutions étalons à plusieurs concentrations : 1ppm, 5ppm, 10ppm, à partir d'une solution mère étalon contenant tous les éléments (solution à 100 ppm) achetée à SCP Science. L'étalonnage est fait au début de chaque analyse.

La phase solide (boue, HDL), quant à elle, a été analysée et caractérisée au Laboratoire des Matériaux Inorganiques à l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand :

- par analyse ThermoGravimétrique/analyse ThermoDifférentielle (ATG/ATD) : Les thermogrammes ont été enregistrés sur un appareil METTLER-TOLEDO : TGA/SDTA 851e, sous atmosphère air, entre la température ambiante et 1000 °C, avec un programme de montée en température de 5°C. min<sup>-1</sup>, et
- par diffraction des rayons X (DRX) : les diffractogrammes ont été effectués sur un Diffractomètre SIEMENS D5000 à la longueur d'onde de la raie K<sub>α</sub> du cuivre (1.541 Å) (discrimination par un monochromateur arrière à lames de graphite). Les diffractogrammes ont été enregistrés avec une vitesse de 0,01 degré par seconde entre 2 et 70 degrés en 2θ.

## **II) Méthodes**

Le second chapitre propose les protocoles déployés pour l'utilisation des boues et des HDL en tant que piègeurs de polluants. Dans les différents cas, l'ensemble des paramètres et les modalités des protocoles seront explicités.

### **II.1) Protocole de synthèse des HDL**

#### II.1.1) Synthèse des HDL

L'objectif est de synthétiser des HDL modèles afin :

- de déterminer la morphologie ayant le meilleur taux de sorption,

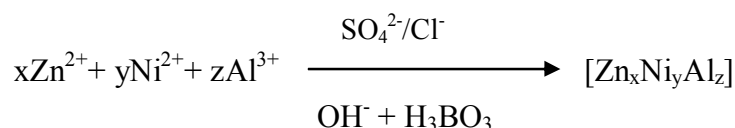
- d'optimiser la synthèse d'HDL.

Les métaux choisis pour constituer les feuillet de la matrice d'hydroxyde double lamellaire sont :  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  et  $Al^{3+}$ . Ce choix provient : d'une part de leur utilisation abondante dans le secteur du traitement de surfaces, et d'autre part, pour un anion inter-feuillet donné, la capacité d'adsorption dépend de la composition métallique du feuillet (*Partie I, chapitre IV.1 p 28*). L'ordre établi est le suivant :

- M(III) :  $Al^{3+} > Cr^{3+} > Ga^{3+} > Bi^{3+}$
- M(II) :  $Ni^{2+} > Co^{2+} > Mg^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{2+} > Cu^{2+}$

Afin d'obtenir une matrice HDL ayant une grande capacité d'échange anionique et proche des boues obtenues en traitement de surfaces, il est donc tout à fait cohérent et judicieux de vouloir synthétiser une matrice HDL à base [Zn-Ni-Al].

L'équation simplifiée de la synthèse de cette matrice est :



Afin de se rapprocher au mieux des conditions opératoires industrielles, l'acide borique, très utilisé dans le traitement de surfaces pour tamponner les bains de traitement (et notamment les dépôts de zinc), est ajouté, contrairement à ce qui se fait dans la littérature pour la synthèse de HDL. En effet, afin d'obtenir l'HDL voulu, la synthèse de HDL en laboratoire est réalisée avec le moins d'anions différents pouvant s'insérer dans la structure HDL.

Les matrices synthétisées ont les compositions métalliques suivantes :

- $[Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,5}]$
- $[Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,5}]$
- $[Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,4}]$
- $[Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,4}]$

Ces différentes matrices sont obtenues selon les concentrations en métaux et selon les sels métalliques utilisés (sels de chlorure et de sulfate de zinc et de nickel et sels de sulfate d'aluminium) suivants :

- pour Zn et Ni : 0,04 et 0,15 mol.L<sup>-1</sup>
- pour Al : 0,08 et 0,09 mol.L<sup>-1</sup>

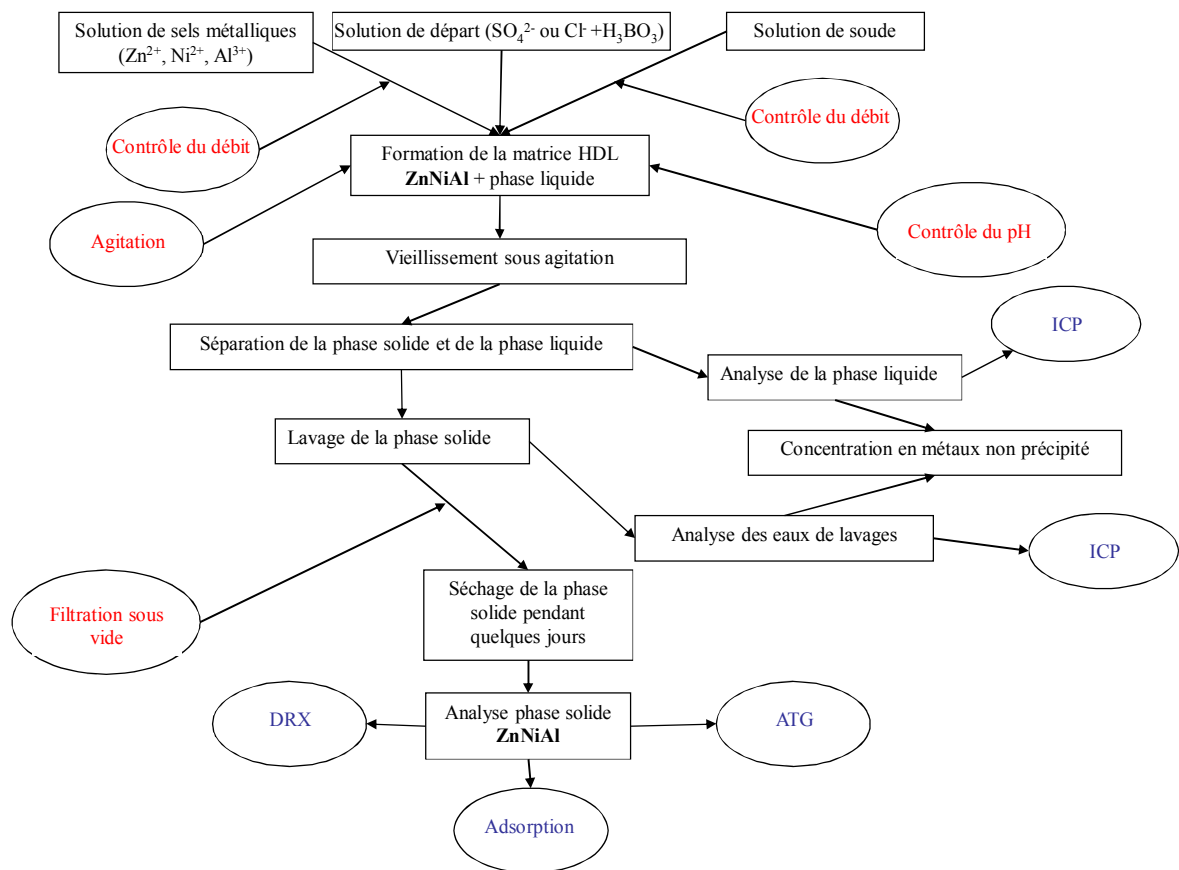
Le protocole général de synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires par co-précipitation a été adapté pour se rapprocher au mieux des conditions opératoires du milieu industriel. De ce fait,

et contrairement aux synthèses classiques qui nécessitent d'être effectuées sous atmosphère inerte ( $N_2$ ) (afin d'éviter la carbonatation du milieu et donc de former les matrices les plus stables HDL (*partie I, chapitre IV*)), les expériences sont menées sans précaution particulière. Ces expériences sont contrôlées informatiquement (*Labworldsoft*).

Ainsi, à l'aide d'une pompe péristaltique, 250 mL de solution métallique (permettant l'obtention d'une des quatre matrices souhaitées) est additionnée à débit constant (0,25 ou 0,70 mL.min<sup>-1</sup>) dans un réacteur contenant 250 mL d'une solution de chlorure de sodium ou de sulfate de sodium (afin de garantir le rapport souhaité  $SO_4^{2-} / Cl^-$  (20 / 80 ou 80 / 20), une solution d'acide borique  $H_3BO_3$  à 0,58 M et de l'eau décarbonatée. La concentration maximale atteinte en  $Cl^-$  et en  $SO_4^{2-}$  par les mélanges des différents sels métalliques est environ 5 fois moins importante que la concentration de l'acide borique. L'immersion de l'électrode pH est garantie par les 250 mL de la solution de départ. Le pH est maintenu constant (6,5 ou 9) par ajout simultané grâce à une autre pompe d'une solution de soude à 2 mol.L<sup>-1</sup> avec un débit variant selon la différence du pH mesuré avec le pH de consigne. Plus la différence entre ces deux valeurs de pH est importante, plus le débit de la pompe sera important. Le mélange est placé sous agitation (agitateur à trois pales) avec une vitesse moyenne de 500 ou de 1500 tr.min<sup>-1</sup>.

Le précipité obtenu est laissé en solution sous agitation à température ambiante pendant 24 ou 48 h. Le composé est lavé par filtration sous vide. Les eaux de lavage sont récupérées et analysées par ICP afin de déterminer les concentrations résiduelles en métaux dans la phase liquide. Le solide est ensuite séché à l'air libre pendant quelques jours avant d'être analysé, ATG/ATD et diffraction des rayons X. La figure 18 présente l'enchaînement des phases ainsi que les méthodes de contrôle et de mesure.





**Figure 18: Protocole de synthèse des HDL**

### II.1.2) Paramètres de synthèse

Le tableau 10 présente les différents paramètres de synthèse ainsi que leur modalité.

**Tableau 10: Paramètres et modalités de synthèse**

Paramètres	Modalités
R	2 et 2,5
$\Omega$	20/80 et 80/20
Débit	0,25 et 0,7 mL min <sup>-1</sup>
Vitesse d'agitation	500 et 1500 trs min <sup>-1</sup>
Mûrissement	24 et 48 h
pH	6,5 et 9
Effet d'anions en solution SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Cl <sup>-</sup>	20/80 et 80/20
[NaOH]	2 mol.L <sup>-1</sup>

Le paramètre R est défini comme le rapport  $M^{\text{II}}_{\text{totaux}}/M^{\text{III}}$  et le paramètre  $\Omega$  correspond au rapport  $[\text{Zn}]/[\text{Ni}]$ . Les modalités de R ont été choisies à partir de l'étude bibliographique [Rives, 2001]. Les modalités du pH ont été choisies en fonction des zones de précipitation des

différents métaux ainsi que de la réglementation en vigueur [Arrêté, 2006]. Les produits chimiques utilisés permettant de réguler le rapport  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  peuvent être  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NiCl}_2$  et  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$  et  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaCl}$ . La soude est utilisée lors des synthèses car elle est le produit le plus couramment utilisé lors de la précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes. Les durées de mûrissement ont été choisies afin d'avoir une différence de concentration en carbonate dans la phase aqueuse contenue dans le réacteur. Enfin, les débits ont été choisis de manière à avoir une influence sur les caractéristiques morphologiques des HDL.

### II.1.3) Plan d'expériences

Ce paragraphe a pour objectif d'explicitier succinctement le concept des plans d'expériences. Un plan d'expériences est un outil mathématique très répandu notamment dans l'industrie. En connaissant les paramètres de l'expérience (facteur) ainsi que leurs valeurs associées (modalités), il permet de mettre en place une stratégie expérimentale [Tatangelo, 2006].

Il est donc important de définir la problématique ainsi que les facteurs et leurs modalités. La problématique, qui nous intéresse pour l'application du plan d'expériences concerne la synthèse des HDL. En effet, **le but de ces synthèses est d'obtenir l'HDL ayant la meilleure capacité d'adsorption**. Ainsi, il faut faire varier les paramètres expérimentaux afin de modifier la morphologie de l'HDL et par conséquent, influencer sur la capacité d'échange anionique (C.E.A). Dans le tableau 10, les sept paramètres ( $R$ ,  $\Omega$ , le débit, la vitesse d'agitation, le mûrissement, le pH, l'effet d'anions en solution  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ ) susceptibles d'impliquer des changements de la C.E.A ont été définis ainsi que leurs modalités ; elles sont au nombre de 2 pour chaque paramètre.

Faire toutes les synthèses reviendrait à faire un plan factoriel complet de  $2^7 = 128$  HDL. **Les plans d'expériences permettent ainsi de diminuer significativement le nombre d'expériences tout en conservant leur représentativité**. Différents types de plans existent [Goupy, PE230]. Nous choisissons d'utiliser le plan de Rechtschaffner couramment utilisé en industrie. Il prend en compte les interactions entre les facteurs contrairement au plan de Plackett et Burman (sans interaction entre les facteurs) [Goupy, PE230]. La prise en compte des interactions possibles entre les facteurs est importante car il est difficile de prévoir si les facteurs peuvent interagir entre eux. De ce fait, il est raisonnable de considérer l'existence de

possibles interactions sans compromettre l'intégrité des résultats obtenus. L'utilisation du **plan de Rechtschaffner** permet ainsi de réduire le nombre total de synthèses à 29. Le tableau 11 présente un extrait du plan d'expériences réalisé et utilisé. Le plan d'expériences complet est en annexe 6.

**Tableau 11: Extrait du plan d'expériences**

expériences	R	$\Omega$	Débit (mL.min <sup>-1</sup> )	vit d'agitation (tr.min <sup>-1</sup> )	Mûrissement (h)	pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Cl <sup>-</sup>
1	2	20/80	0.25	500	24h	6,5	20/80
2	2	80/20	0.7	1500	48h	9	80/20
3	2,5	20/80	0.7	1500	48h	9	80/20
4	2,5	80/20	0.25	1500	48h	9	80/20
5	2,5	80/20	0.7	500	48h	9	80/20
□	□	□	□	□	□	□	□
9	2,5	80/20	0.25	500	24h	6,5	20/80
10	2,5	20/80	0.7	500	24h	6,5	20/80
11	2,5	20/80	0.25	1500	24h	6,5	20/80
12	2,5	20/80	0.25	500	48h	6,5	20/80
□	□	□	□	□	□	□	□
26	2	20/80	0.25	1500	24h	6,5	80/20
27	2	20/80	0.25	500	48h	9	20/80
28	2	20/80	0.25	500	48h	6,5	80/20
29	2	20/80	0.25	500	24h	9	80/20

La construction du plan d'expériences s'effectue en trois étapes [Louvet, 2005] :

- Dans la première ligne de la matrice d'expériences, toutes les colonnes correspondant aux facteurs, contiennent exclusivement **la valeur minorante** de chaque modalité.
- Pour chaque ligne de la deuxième étape, **une seule colonne a la valeur minorante alors que les autres contiennent une valeur majorante**. Il y a autant de lignes à compléter suivant ce schéma que de facteurs.
- Pour chaque ligne de la troisième étape, **deux colonnes contiennent une valeur majorante tandis que les autres colonnes contiennent une valeur minorante**. Cette règle est applicable uniquement si le nombre de facteurs est supérieur à 3. En présence de trois facteurs, deux colonnes ont une valeur minorante, alors que la dernière contient une valeur majorante. Il y a  **$k(k-1)/2$  lignes** à compléter de cette façon avec  $k$  le nombre de facteurs.

## II.2) Echantillonnage des boues

L'intérêt principal d'échantillonner les boues d'hydroxydes métalliques est d'obtenir un produit représentatif de la totalité de boue dans un big bag. Par conséquent, cet échantillon aura des propriétés physiques et chimiques homogènes. Selon l'état physique du déchet, différentes méthodes peuvent être envisagées [BRGM, 2000]. De nombreuses méthodes existent selon la nature chimique de l'échantillon (déchets, sols, boues) [Aloueimine, 2006 ; Nouvel, 2005 ; Morvan, 2005 ; Girard, 2005 ; Delage, 2005 ; Québec, 2006 ; Arrêté, 1998]. Deux méthodes d'échantillonnage peuvent être exploitées :

- **échantillonnage des déchets** : le big-bag peut être vidé sur une bâche et le prélèvement des échantillons se fait aléatoirement à l'aide d'une pelle. Cette méthode présente l'inconvénient d'être peu aisée à mettre en place mais permet d'obtenir un échantillon représentatif.
- **échantillonnage des sols pollués** : les échantillons sont prélevés à la tarière (prélèvement sur la hauteur) en différents points du big-bag. Si des strates sont présentes dans le big-bag, il est possible, grâce à la tarière, de prélever dans plusieurs strates à la fois (obtention d'un échantillon représentatif).

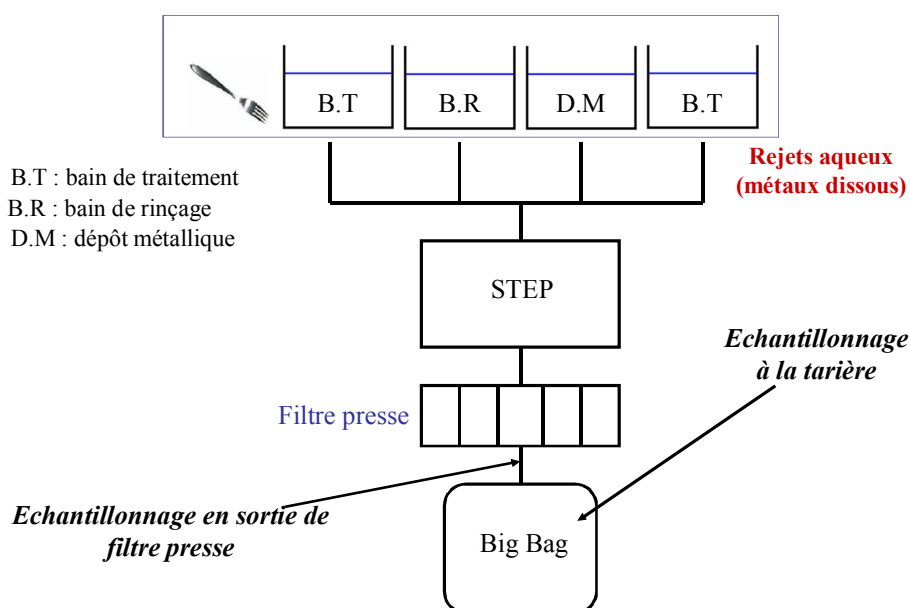
Le point fort de ces deux méthodes est qu'elles sont relativement simples à mettre en œuvre et elles sont donc intéressantes dans le cas d'une application industrielle. Or, lors de leur production, les boues d'hydroxydes métalliques sont compactées dans des big-bags d'environ 1 m<sup>3</sup>. Selon le type de traitement effectué (zincage, chromage, nickelage, etc.), des strates de métaux peuvent être différenciées par leur couleur. La hauteur du big-bag étant de 1m environ, il est aisé de distinguer les strates. De plus l'hétérogénéité de la composition d'un big-bag est semblable à celle de la composition d'un sol. Il est donc facile de faire le rapprochement avec un sol. La méthode d'échantillonnage retenue est donc la méthode d'échantillonnage des sols pollués (prélèvement à la tarière en différents points du big-bag). La méthode de réduction associée des échantillons est le quartage permettant d'obtenir un échantillon représentatif de taille réduite du mélange de l'ensemble des échantillons.

### II.2.1) Echantillonnage

Nous avons jugé intéressant de prélever nos échantillons de boues d'hydroxydes métalliques de différentes manières afin de comparer et de valider deux méthodes de prélèvement. Deux types de prise ont été choisis :

- **La prise d'échantillons en sortie de filtre presse** (échantillon entre 1 et 2kg) faite par le technicien de l'industrie du traitement de surfaces (5 prélèvements par débatissage).
- **La prise d'échantillons à la tarière dans le big-bag** (échantillon de 20 cm x 10 cm de plus de 1kg).

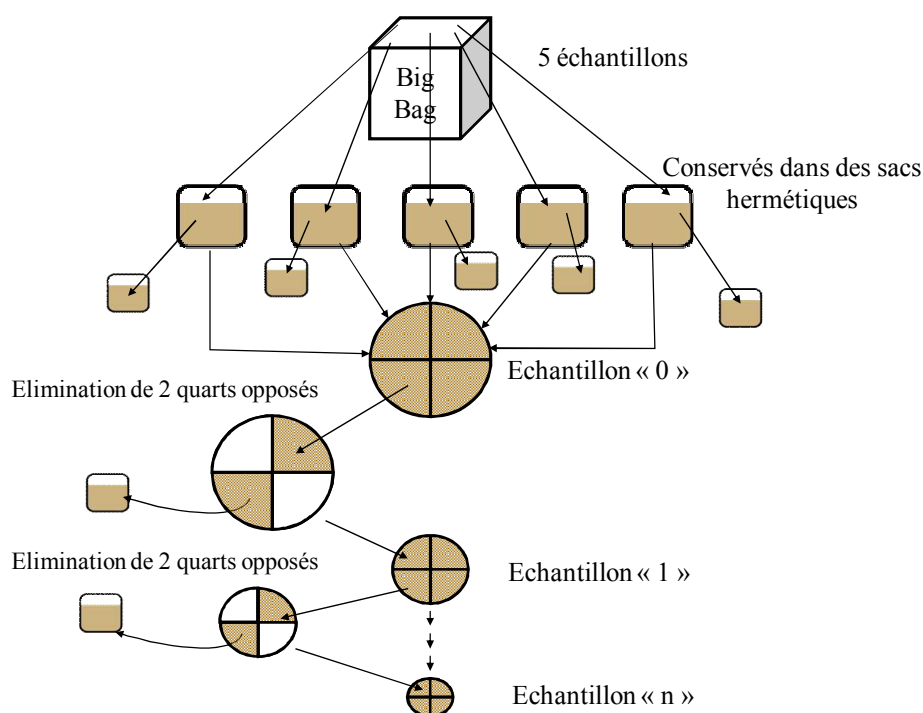
Les prises ont été faites à différentes périodes de l'année et donc sur différents big-bags de stockage. La figure 19 schématise les points de prélèvement de ces deux types de prise (ponctuel ou tarière).



**Figure 19: Schéma des prises d'échantillons**

Le prélèvement des échantillons est effectué chez un industriel de la Loire. En laboratoire, la méthode la plus pratique et la plus rapide est le quartage afin de réduire la quantité de boue. Chaque échantillon est disposé en disque (30 cm de rayon environ et 5 cm d'épaisseur) qui est, par la suite, divisé en quatre parts égales. Une petite quantité de boue de chaque

prélèvement est gardée pour être analysée par la suite. Deux quarts opposés sont écartés et les deux autres quarts sont de nouveau mélangés. Cette opération est renouvelée afin d'obtenir un échantillon d'environ 50 g. Le mélange initial des échantillons de boues est marqué « échantillon 0 » puis le prélèvement de la première réduction est marqué « échantillon 1 », et ainsi de suite... La méthode de réduction est présentée sur la figure 20.



**Figure 20: Protocole d'échantillonnage et de réduction des boues d'hydroxydes métalliques**

### II.2.3) Protocole de dissolution des BHpM

Afin de connaître la composition des boues utilisées, il est nécessaire de les analyser. Pour cela, nous avons décidé de les dissoudre. Le protocole employé est le suivant.

250 mL d'acide chlorhydrique à 35% en masse sont dilués dans l'eau fraîchement distillée dans une fiole jaugée de 500 mL. 40 mL de cette solution est prélevée et introduite dans un bécher de 50 mL. Un barreau aimanté et environ exactement 20 mg de boue préalablement échantillonnée sont ajoutés dans le bécher. La solution est agitée pendant 30 min, filtrée avant analyse à l'ICP (tableau 12).

**Tableau 12: Paramètres et modalités du protocole de dissolution**

Paramètres	Modalités
Volume de la solution	40 mL
Masse de boue	20 mg
Temps d'agitation	30 min

### II.3) Protocoles d'adsorption/lixiviation sur les boues

#### II.3.1) Protocole d'adsorption

##### *II.3.1.1) En batch agité*

Une masse de boue "m" allant de 50 mg à 3125 mg est mise en suspension dans un bécher contenant un volume «V» (25 ou 50 mL) d'une solution de dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) à une concentration " $C_i$ " ( $mg.L^{-1}$ ). Les boues utilisées proviennent de différentes industries et n'ont pas la même siccité (en sortie du filtre presse ou séchée). De plus, les granulométries employées sont comprises entre 1 et 75  $\mu m$ , entre 1 et 500  $\mu m$  et enfin sans tamisage. Le système est fermé et placé sous agitation magnétique (600  $tr.min^{-1}$ ) à une température T ( $^{\circ}C$ ) (température ambiante, 25 $^{\circ}C$  et 35 $^{\circ}C$ ), pour un temps "t" (allant de 0 à 24h). Après cette durée, le solide est séparé de la phase liquide par filtration. La fraction liquide est ensuite analysée par ICP (plasma à couplage inductif JOBIN-YVON Activa) pour obtenir la concentration à l'équilibre " $C_e$ " en Cr total dissout. La gamme des concentrations initiales (de 0 à 180  $mg.L^{-1}$ ) en  $Cr^{VI}$  ( $C_i$ ) a été choisie de manière à se rapprocher des concentrations en chromates présentes dans les eaux usées industrielles issues du traitement de surfaces. Le tableau 13 résume les différents paramètres et modalités utilisés.

**Tableau 13: Résumé des paramètres et des modalités utilisés**

Paramètres	Modalités
Masse	50 à 3125 mg
Boue	S et V1
Volume de la solution	25 et 50 mL
$[Cr^{VI}]$	0 à 180 $mg.L^{-1}$
Temps d'agitation	0 à 24h
Vitesse d'agitation	600 $tr.min^{-1}$
Température	Température ambiante, 25 $^{\circ}C$ et 35 $^{\circ}C$
Granulométrie	1 à 75 $\mu m$ , 1 à 500 $\mu m$ et sans tamisage
Siccité	En sortie de filtre presse (~30%) et séchée

Le pH de la solution avec la boue en suspension est laissé libre afin d'obtenir le protocole le plus adaptable au milieu industriel sans changement fondamental dans l'installation. De plus, le fait que le pH s'équilibre de lui-même évite une dissolution trop importante de la boue. Cette dissolution, si elle était trop élevée, entraînerait une perte significative du nombre de sites sorbants. Ceci pourrait ainsi rendre notre procédé inefficace. De plus, la phase aqueuse pourrait être encore plus contaminée lors de la dissolution par les métaux lourds contenus dans la boue. Ce deuxième fait ne sera pas vraiment un problème le cas échéant, car les métaux lourds ajoutés lors de cette dissolution seraient éliminés lors de l'étape de la précipitation.

Des expériences en batch agité utilisant de la boue encapsulée ont été aussi réalisées. L'encapsulation a été réalisée au Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel et des risques industriels et naturels (LGEI) de l'Ecole des Mines d'Alès selon le protocole décrit dans l'annexe 7.

Le protocole utilisé pour l'adsorption est identique au précédent, seules les modalités des paramètres sont modifiées (tableau 14). Cette modification est effectuée car la masse d'une bille correspond à la masse de son enveloppe et de la boue. De ce fait, selon la teneur des billes en boue, une même masse de bille ne correspond donc pas forcément à la même masse de boue.

**Tableau 14: Résumé des paramètres et des modalités utilisés**

Paramètres	Modalités
Masse Boue	0,7, 1,0 et 1,3 g
Volume de la solution	S
[Cr <sup>VI</sup> ]	25 mL
Temps d'agitation	7,7, 14,4 et 35,1 mg.L <sup>-1</sup>
Vitesse d'agitation	2h
Température	600 tr.min <sup>-1</sup>
Granulométrie	Température ambiante
	1mm

### *II.3.1.2) En batch percolant*

250 mL d'une solution de Cr<sup>VI</sup> de concentration « C » (7,7, 14,4 et 35,1 mg.L<sup>-1</sup>) est injectée de manière ascendante, à l'aide d'une pompe péristaltique, dans une colonne avec un débit « d » (1,25 ; 1,9 ; 2,5 et 5 mL.min<sup>-1</sup>), la phase liquide étant récupérée en tête de colonne. Le



remplissage de la colonne suit une procédure de compactage en 5 couches. La séquence des couches est la suivante : billes de verre de (5mm de diamètre), coton, boue (sous forme de bille de 0,5 mm ou de 1 mm de diamètre), coton et billes de verre (figure 21).



**Figure 21: Représentation d'une colonne constituée des cinq couches**

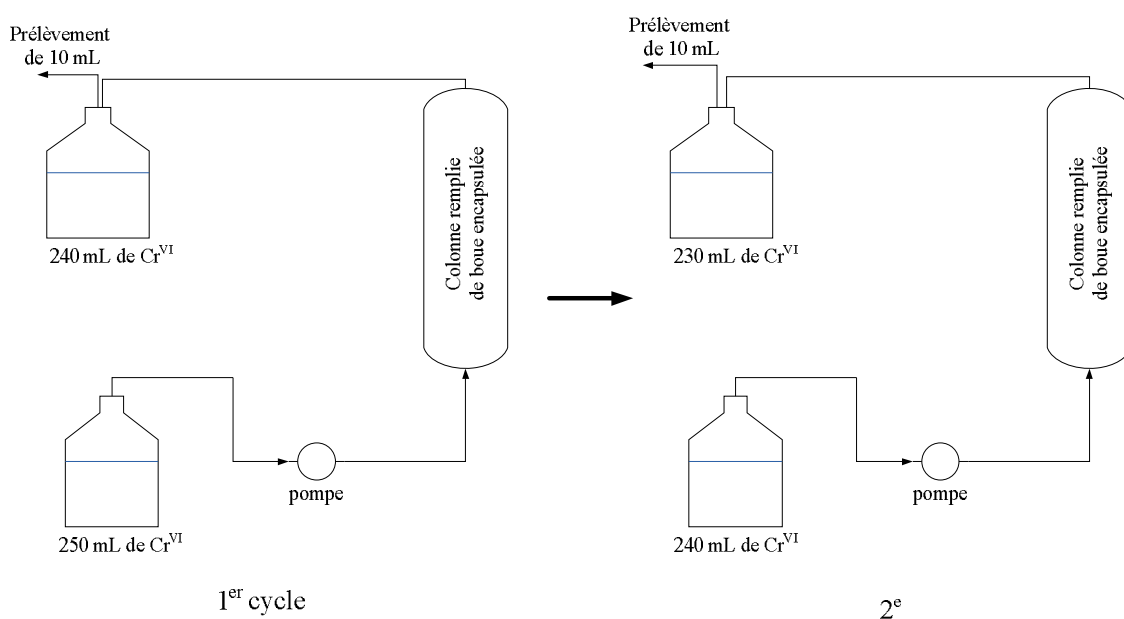
L'encapsulation est nécessaire afin d'éliminer au mieux les possibles chemins préférentiels au sein du matériau. En effet, le passage de la solution, dans de la boue à son état d'origine, pourrait occasionner la création de parcours facilitant l'accès du liquide vers la tête de la colonne. Cet effet indésirable conduirait inévitablement à un procédé non reproductible. Dans cette optique, l'encapsulation de la boue se révèle donc être un choix judicieux. Les masses de boue sous forme de billes utilisées dans les expériences sont : 7, 10 et 13 g. La phase liquide est recueillie en tête de colonne à différents temps « t » avant d'être analysée par ICP. La durée de prise d'échantillon est dépendante du débit de la pompe. En effet, une analyse ICP nécessite un volume de solution d'environ 10 mL. Le tableau 15 passe en revue les différents paramètres utilisés ainsi que leurs modalités.

**Tableau 15: Résumé des différents paramètres et modalités du protocole d'adsorption en batch percolant**

Paramètres	Modalités
Masse	7, 10, 13 g
Boue	Boue S échantillonnée et encapsulée
Volume de la solution	250 mL
Débit de la pompe	1,25 ; 1,9 ; 2,5 et 5 mL.min <sup>-1</sup>
[Cr <sup>VI</sup> ]	7,7, 14,4, 28,8 et 35,1 mg.L <sup>-1</sup>
Granulométrie	1 mm et 0,5 mm
Diamètre bille de verre	5 mm

Deux autres variantes de la méthode par percolation ont été réalisées : la méthode par percolation cyclique et la méthode par percolation en boucle.

**La méthode cyclique** consiste à faire passer la totalité du volume (250 mL) de la solution de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  à  $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  plusieurs fois sur la colonne contenant 10 g de billes (5 cycles). Les concentrations de la solution en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  utilisées sont 7,7 et  $35,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . La granulométrie des billes est de 0,5 et 1 mm de diamètre. Le prélèvement de la solution à analyser s'effectue à chaque fin de cycle. La figure 22 illustre le montage de l'adsorption en batch percolant cyclique.



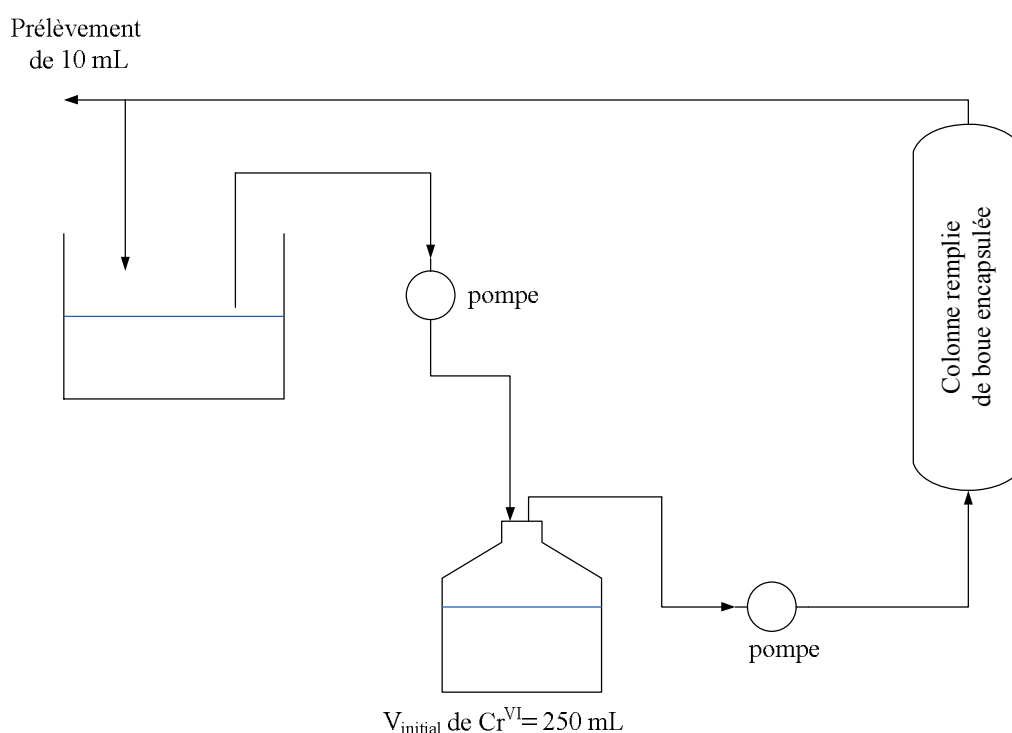
**Figure 22: Schéma de l'adsorption en batch percolant cyclique**

Le tableau 16 présente les paramètres et les modalités utilisés.

**Tableau 16: Résumé des différents paramètres et modalités du protocole d'adsorption en batch percolant cyclique**

Paramètres	Modalités
Masse Boue	10 g Boue S encapsulée et échantillonnée
Volume de la solution	250 mL
Nombre de cycles	5
Débit de la pompe $[\text{Cr}^{\text{VI}}]$	$5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 7,7 et $35,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Granulométrie	1 mm et 0,5 mm
Diamètre bille de verre	5 mm

**La méthode par percolation** en boucle consiste à faire passer le volume de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  à travers la colonne contenant 10 g de billes de 1 mm de diamètre sans discontinuité dans la réinjection de la solution dans la colonne. La concentration utilisée en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  est de  $7,7 \text{ mg.L}^{-1}$ . La solution est introduite dans la colonne à  $2,5$  et  $5 \text{ mL.min}^{-1}$ . Les prélèvements de la solution (10 mL) à analyser sont effectués toutes les 30 minutes et la solution restante dans le réacteur est aussi analysée afin de déterminer la concentration de la solution restante. Cela signifie que la concentration en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  diminue ainsi que son volume au cours du temps. La figure 23 présente le schéma de l'adsorption en batch percolant en boucle.



**Figure 23: Schéma du batch percolant en boucle**

Le tableau 17 présente les paramètres et les modalités utilisés.

**Tableau 17: Résumé des différents paramètres et modalités du protocole d'adsorption en batch percolant en boucle**

Paramètres	Modalités
Masse Boue	10 g
Volume de la solution	Boue S encapsulée et échantillonnée
Débit de la pompe	250 mL
$[\text{Cr}^{\text{VI}}]$	$2,5$ et $5 \text{ mL.min}^{-1}$
Granulométrie	$7,7 \text{ mg.L}^{-1}$
Prélèvement	1 mm
Diamètre bille de verre	30 min
	5 mm

### II.3.2) Protocole de lixiviation

#### *II.3.2.1) En batch agité*

Une masse « m » (50 ou 500 mg) de boue préalablement échantillonnée est placée dans 25 mL d'eau déminéralisée. La boue utilisée n'est pas tamisée, elle est broyée au mortier (1 mm au maximum de granulométrie). Le mélange est ensuite placé dans le réacteur de laboratoire sous agitation magnétique pendant un temps « t » (8 ou 24 h) à une vitesse d'agitation « v » (400, 600 ou 900 tr.min<sup>-1</sup>). Ensuite, le mélange est filtré sous vide. Chaque filtrat est récupéré et est analysé par ICP. Le tableau 18 récapitule les différents paramètres et modalités du protocole de lixiviation en batch agité.

**Tableau 18: Résumé des différents paramètres et modalités du protocole de lixiviation en batch agité pour les boues encapsulées**

Paramètres	Modalités
Masse	50 et 500 mg
Boue	Boue S échantillonnée
Volume de la solution	25 mL
Vitesse d'agitation	400, 600 et 900 tr.min <sup>-1</sup>
Temps d'agitation	8 et 24h
Granulométrie	Grossière et fine

Tout comme les expériences d'adsorption en batch agité et pour les raisons citées précédemment, le pH n'a pas été ajusté. En effet, une régulation du pH pourrait induire une dissolution de la matrice et ainsi rendre le procédé moins efficace.

Des expériences de lixiviation en batch agité ont été menées sur des boues encapsulées. Le protocole de lixiviation est identique à précédemment, seules les modalités des paramètres sont modifiées. Le tableau 19 indique les différents paramètres et modalités utilisés pour ces expériences.

**Tableau 19: Résumé des différents paramètres et modalités du protocole de lixiviation en batch agité**

Paramètres	Modalités
Masse	0,7, 1,0 et 1,3 g
Boue	Boue S échantillonnée et encapsulée
Volume de la solution	25 mL
Vitesse d'agitation	600 tr.min <sup>-1</sup>
Temps d'agitation	8 h
Granulométrie	1 mm

### II.3.2.2) En batch percolant

Afin de réaliser la lixiviation avec le plus d'exactitude possible, un lavage préalable de la colonne à l'eau déminéralisée (60 mL) est réalisé (élimination de la solution de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  restée dans les interstices des billes de verre et de boue). Un volume de 250 mL d'eau déminéralisée (solution lixivante) est injecté à l'aide d'une pompe péristaltique, de manière ascendante dans une colonne à un débit « d » (1,25 ; 1,9 ; 2,5 et 5  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) semblable à celui utilisé lors de l'étape d'adsorption. La phase liquide est recueillie en tête de colonne à différents temps « t » avant d'être analysée par ICP. Le tableau 20 récapitule les différents paramètres et modalités du protocole de lixiviation en batch percolant.

**Tableau 20: Résumé des différents paramètres et modalités du protocole de lixiviation en batch percolant**

Paramètres	Modalités
Masse de boue	7, 10, 13g
Solution	eau
débit	1,25 ; 1,9 ; 2,5 et 5 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$
Volume de la solution	250 mL
Volume de la solution de lavage	60 mL

### II.4) Protocole d'adsorption/lixiviation à pH constant pour les boues

Afin de réaliser des tests d'adsorption/lixiviation à pH régulé, il est nécessaire que la reproductibilité des expériences soit parfaite. Pour ce faire, le programme de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires est modifié. Ainsi, il permet d'ajuster le pH à une valeur désirée par ajout simultané d'une solution de soude ou d'acide sulfurique à 0,1  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Cette concentration permet d'éviter d'injecter un trop grand volume d'acide ou de base qui modifierait fortement le rapport Solide/Liquide du système (boue en suspension + phase aqueuse). Les débits de chaque solution sont contrôlés grâce au logiciel *Labworldsoft* (figure 24).



**Figure 24: Montage pour les tests à pH constant**

Le protocole d'adsorption est le suivant : 5 g de boue sont mis en suspension à pH 8 dans un bécher de 500 mL contenant 250 mL de solution de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Le mélange est ensuite placé sous agitation magnétique à pH 8 pendant 1 h. Le mélange est filtré sous vide. Enfin, chaque filtrat est envoyé à ICP.

Le protocole de lixiviation est identique au mode opératoire d'adsorption à la différence que :

- la solution de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  est remplacée par 250 mL d'eau déminéralisée
- le temps d'agitation est de 8h.

Le tableau 21 résume les conditions opératoires des protocoles d'adsorption et de lixiviation à pH constant.

**Tableau 21: Conditions opératoires des protocoles d'adsorption et de lixiviation à pH constant**

Paramètres	Modalités d'adsorption	Modalités de lixiviation
Milieu réactionnel	Solution de $\text{Cr}^{\text{VI}}$	Eau déminéralisée
Volume de la solution	250 mL	250 mL
Masse de boue	5 g	dépendant de la filtration
pH	8	8
Temps d'agitation	1 h	8 h

## II.5) Protocole d'adsorption/lixiviation pour les HDL

### II.5.1) Protocole d'adsorption

50 mg d'HDL sont mis en suspension dans 25 mL d'une solution de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . La gamme de concentrations initiales en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  s'étend de 0 à  $180 \text{ mg.L}^{-1}$ . Le système est ensuite fermé et placé sous agitation magnétique ( $600 \text{ tr.min}^{-1}$ ) à température ambiante durant 2h. Le solide est ensuite filtré sous vide. Finalement, la fraction liquide est analysée par ICP. Le tableau 22 récapitule les différents paramètres et modalités du protocole d'adsorption.

**Tableau 22: Résumé des différents paramètres et modalités du protocole d'adsorption sur HDL**

Paramètres	Modalités
Masse [ $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ]	50 mg 0 à $180 \text{ mg.L}^{-1}$
Vitesse d'agitation	$600 \text{ tr.min}^{-1}$
Temps d'agitation	2h
Volume de la solution	25 mL

Le pH de la solution n'est pas régulé et correspond à l'état d'équilibre HDL/solution

### II.5.2) Protocole de lixiviation

Les HDL étant séparés de la phase aqueuse par filtration sous vide, il est nécessaire que la masse d'HDL lors de l'étape d'adsorption soit relativement importante. L'étape d'adsorption est donc faite pour 500 mg d'HDL et pour une concentration en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  de  $35,1 \text{ mg.L}^{-1}$ . Après la filtration, la boue synthétique est lavée avec de l'eau déminéralisée. La filtration ne permettant pas de récupérer la totalité de la boue, la masse d'HDL sera notée « m » pour l'étape de lixiviation. Une fois séchée, l'HDL est mis en suspension dans 25 ml d'eau déminéralisée et placé sous agitation pendant 8 heures à  $600 \text{ tr.min}^{-1}$  pour être une nouvelle fois filtré sous vide. La phase aqueuse est récupérée avant d'être analysée par ICP. Le tableau 23 récapitule les différents paramètres et modalités du protocole de lixiviation.

**Tableau 23: Résumé des différents paramètres et modalités du protocole de lixiviation**

Paramètres	Modalités
Masse d'HDL	500 mg (au départ)
Solution utilisée	eau
Vitesse d'agitation	600 tr.min <sup>-1</sup>
Volume de la solution	25 mL
Temps d'agitation	8 h

### III) Conclusion

Cette seconde partie a été l'occasion de décrire précisément le matériel et les différents protocoles nécessaires à ce travail de recherche. Pour créer une nouvelle voie de valorisation des boues d'hydroxydes métalliques, trois types d'expériences distincts et complémentaires ont été réalisés :

- l'échantillonnage des boues (phase laboratoire) permettant de voir l'influence de la composition de la boue brute industrielle sur la capacité de sorption de ces dernières,
- la synthèse des boues (phase pilote, pré-industriel) permettant de voir si les capacités de sorption des boues obtenues en industrie sont reproductibles à l'échelle laboratoire (annexe 5),
- la synthèse des HDL (phase laboratoire) permettant de tester et de comparer les capacités de sorption de boues synthétiques « parfaites » à celles des boues industrielles.

Ces trois expériences ont un seul et même objectif : ***tester la capacité d'élimination et de relargage du Cr<sup>VI</sup> des boues d'hydroxydes polymétalliques par adsorption et par lixiviation, les expériences d'adsorption et de lixiviation menées sur les HDL représentant le cas « idéal » pour notre procédé.***

Une des difficultés rencontrées a été d'identifier, de recueillir et d'assembler les matériels pertinents pour nos études. Ce travail a été effectué durant les trois années de thèse. En effet, notre laboratoire expérimentait pour la première fois cette thématique de recherche suite à une thèse d'exploration réalisée par Adeline Tatangelo (2006).

Le matériel et les différents protocoles étant maintenant détaillés, la troisième partie de ce manuscrit va s'intéresser aux résultats obtenus lors des différentes expériences de sorption, de synthèse et d'échantillonnage.





## **Partie III : Résultats et Discussions**

**[Perrin, 2009a ; Perrin, 2009b ; Perrin, 2009c ; Perrin, 2009d ]**



## Partie III : Résultats et Discussions

La partie III de ce mémoire est consacrée à **la description des résultats expérimentaux**, à **leur interprétation** et à une discussion comparative des propriétés des boues et des hydroxydes doubles lamellaires.

Le premier chapitre de cette partie **illustre exclusivement les résultats obtenus sur des boues industrielles**. Une étude cinétique a été effectuée afin d'obtenir les temps minima permettant d'obtenir des rendements maxima d'élimination du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Cette étude préalable nous a permis de réaliser de nombreuses séries d'expériences sur deux boues provenant de deux entreprises différentes. Ces expériences sont scindées en deux étapes : **une étape d'adsorption et une étape de lixiviation**. Deux méthodes ont été réalisées pour chacune de ces étapes : le batch agité et le batch percolant. Afin de réaliser au mieux les expériences sur colonne, **la boue a été encapsulée sous forme de billes**. Ces dernières ont été également utilisées **lors d'expériences en batch agité**.

Le second chapitre présente **les résultats d'adsorption et de lixiviation du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  sur des hydroxydes doubles lamellaires synthétisés au laboratoire**. Ces expériences ont été réalisées uniquement en batch agité car la quantité d'HDL obtenus n'était pas suffisante pour une encapsulation et une application en batch percolant.

Enfin, le dernier chapitre concerne **la discussion comparative des résultats obtenus sur boue industrielle et sur boue parfaite**. Ces deux composés ont été comparés en terme de :

- structure,
- capacité d'adsorption en étudiant les phénomènes mis en jeu lors du procédé,
- lixiviation.

# I) Résultats expérimentaux obtenus sur les boues industrielles

## I.1) Adsorption et Lixiviation

### *I.1.1) en batch agité*

#### *I.1.1.1) Adsorption*

Avant d'étudier la capacité d'adsorption, il est nécessaire de déterminer **la cinétique d'adsorption** permettant d'obtenir les meilleurs rendements possibles d'élimination du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  en solution.

##### *I.1.1.1.1) Etude cinétique selon la nature chimique de la boue*

Une masse de boue (boue S et V1) de 1250 mg (broyée sans être tamisée) est mise en suspension dans un bécher contenant un volume «V» (25 mL) d'une solution de dichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) de concentration  $40 \text{ mg.L}^{-1}$ . Le système est fermé et placé sous agitation magnétique ( $600 \text{ tr.min}^{-1}$ ) à température ambiante pendant une durée comprise entre 0 et 180 min. Le solide est ensuite séparé de la phase liquide par filtration sous vide. Finalement, la fraction liquide est analysée par ICP.

Il faut rappeler que le pH du mélange (solution de dichromate de potassium + boue) est laissé libre afin qu'il s'équilibre de lui-même. En effet des tests ont été menés permettant la détermination du pH d'équilibre. Il s'avère que pour les boues testées, il varie de 6,5 - 9 suivant la concentration de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  et la masse de boue mise en suspension, le pH minimal étant obtenu pour les faibles masses de boues (50 mg) et pour les fortes concentrations en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  ( $180 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

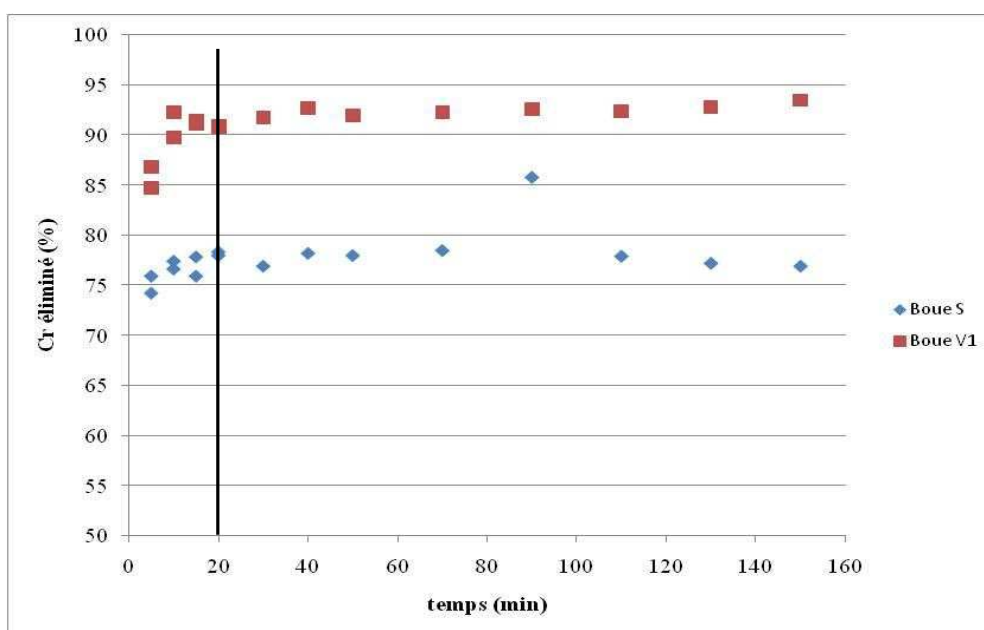
Les boues utilisées lors des expériences de sorption ont été recueillies dans deux ateliers différents :

- **une PME locale** (boues S prise à la sortie du filtre-presse avec 35% en moyenne de matière sèche) et,

- **une grande entreprise** (boues V1 traitées thermiquement à 1000°C au préalable).

La composition de l'échantillon V1, analysé par ICP, révèle la présence de plusieurs métaux, dont trois majoritaires (Zn, Ni, Cu) ; ils représentent environ 75% de la composition métallique, le reste de la composition étant constitué majoritairement d'Al, de Cr et de Fe. L'analyse de la boue S montre la présence de zinc (40% à 65%), de nickel (5% à 10%) et de chrome (5% à 35%).

La figure 25 regroupe les résultats obtenus en cinétique pour deux boues provenant de ces entreprises.



**Figure 25: Cinétique pour une masse de 1250 mg de la boue S (humide) et V1 pour 25 mL d'une solution de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  à  $14 \text{ mg.L}^{-1}$**

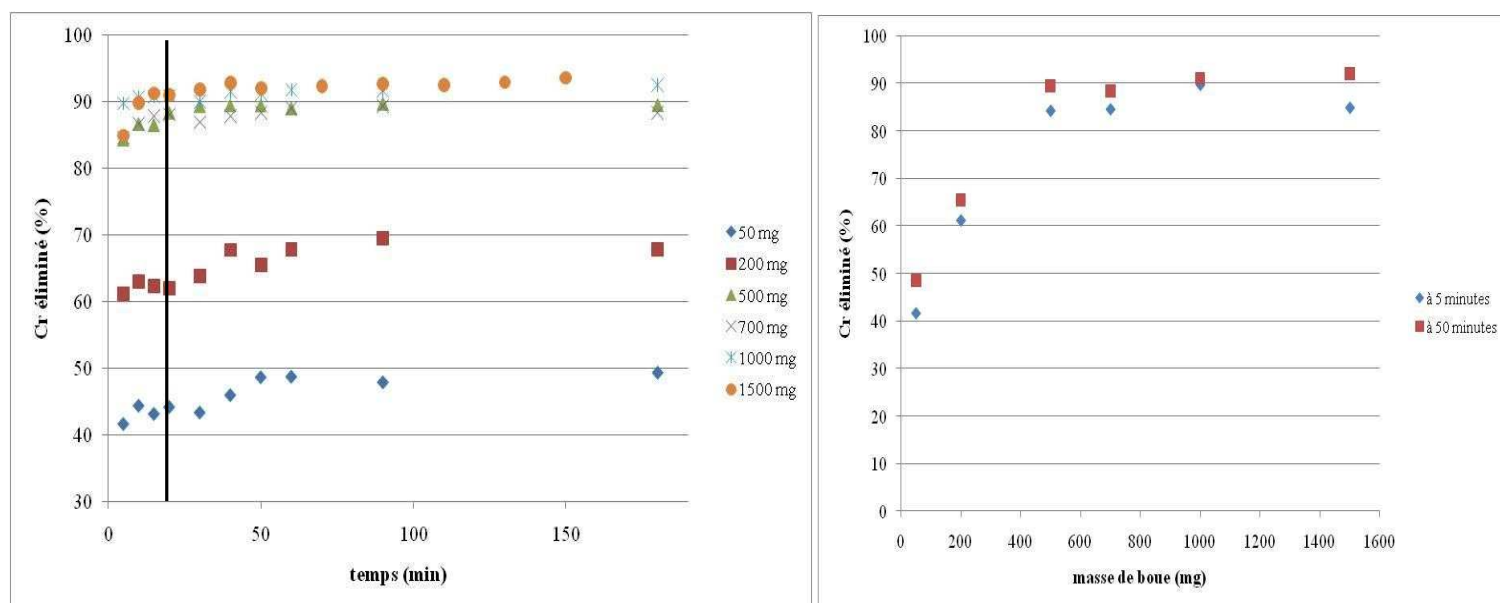
La figure 25 montre que la nature de la boue n'a pas d'influence significative sur la cinétique de sorption. Le rendement maximum de sorption est obtenu après 20 minutes de contact. Pour la boue V1, le rendement moyen de sorption est de 90% alors que pour la boue S, il atteint environ 80%. Cette légère différence peut s'expliquer par des erreurs expérimentales dues à la variation de masse de chaque échantillon ( $1250 \pm 10 \text{ mg}$  qui est équivalent à une erreur expérimentale de 1%) et non pas à une différence morphologique entre les deux boues. Cependant, le plateau obtenu est constant durant 160 minutes. Ce résultat prouve que la réaction d'échange est rapide et stable dans le temps pour les deux boues testées (masse de 1250 mg).

Ce premier résultat étant acquis, il peut être intéressant d'étudier l'influence de la masse de boue sur l'adsorption et sa cinétique.

*Remarque : Il convient de noter que lors de la phase d'adsorption du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , la boue se dissout partiellement du fait de l'acidité du milieu et libère du  $\text{Cr}^{3+}$  en solution ainsi que d'autres métaux lourds suivant la nature de la boue tels que le zinc et le nickel. En effet, cette dissolution est plus importante pour les solutions à fortes concentration en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  (pH acide de l'ordre de 4 à 4,5) que pour les solutions à faibles concentration en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . L'ICP ne pouvant pas différencier le  $\text{Cr}^{\text{III}}$  du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , les taux d'abattement prennent en compte ce fait et ils sont donc légèrement inférieurs à la réalité. En effet, la boue en se dissolvant peut augmenter la concentration en Cr de quelques milligrammes par litre selon la quantité de boue mise en suspension, ce qui a très peu d'influence sur le résultat final pour les fortes concentrations testées en Cr mais qui a plus d'influence sur le résultat obtenu pour les faibles concentrations testées en Cr. Afin de prendre en compte ce fait, les résultats sont exprimés en fonction de la concentration de Cr éliminé et non pas en fonction de la concentration de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  éliminé.*

#### 1.1.1.1.2) Etude cinétique selon la masse de la boue

Selon le protocole décrit ci-dessus, l'effet de la masse de boue sur la cinétique d'adsorption est étudié. Pour ce faire, la masse de la boue V1 varie de 50 mg à 1500 mg pour une concentration en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  de  $14,4 \text{ mg.L}^{-1}$ . La figure 26 présente les résultats obtenus.



**Figure 26: Cinétiques de la boue V1 pour différentes masses et pour 25 mL d'une solution de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  à  $14,4 \text{ mg.L}^{-1}$  et pour deux temps**

La figure 26 montre que le taux d'abattement varie de 40 % à 90 % pour des masses allant respectivement de 50 mg à 1500 mg. La masse de boue a donc une grande influence sur le rendement de sorption mais pas sur sa cinétique. En effet, le taux d'élimination maximum est obtenu dans les 20 premières minutes et il reste pratiquement stable sur une durée de 180 minutes.

Par ailleurs, lorsque la masse de boue en suspension passe de 50 mg à 1500 mg (facteur multiplicatif de 30), le rendement moyen de sorption passe de 40% à plus de 90%. Cette amélioration de rendement provient du fait qu'augmenter la masse de boue induit une hausse du nombre de sites d'adsorption et donc un taux d'abattement en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  supérieur pour les fortes masses que pour les faibles masses de boue. En outre, pour une masse de boue supérieure à 500 mg, les rendements de sorption observés sont similaires (en moyenne 90%). Ceci est d'autant visible lorsque que l'élimination du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  est exprimée en fonction de la masse de boue pour deux temps (5 min et 50 min), un plateau est observé à partir de 500 mg (figure 28 à droite). Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'ajout d'une trop importante quantité de boue dans le réacteur entraîne une non-suspension de boue. En effet, toutes ces expériences sont menées dans des réacteurs identiques de 50 mL contenant 25 mL de solution de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Par conséquent, pour les fortes masses, la boue est en partie en suspension et en partie au fond du réacteur faute de place pour entraîner toute la quantité de sorbants en surface. Ceci pourrait donc être corrigé par un dimensionnement plus approprié du réacteur pour les fortes masses. Cependant, voulant conduire ces expériences dans les mêmes conditions, les réacteurs utilisés sont tous identiques. Donc, pour les fortes masses de boue, le sous dimensionnement du réacteur induit une perte de surface de contact entre le liquide et la phase solide et par conséquent une diminution possible du taux de dépollution. Malgré les bons taux d'élimination du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , le taux d'abattement en Cr n'atteindra jamais 100 % car la dissolution de la boue apporte du  $\text{Cr}^{\text{III}}$ .

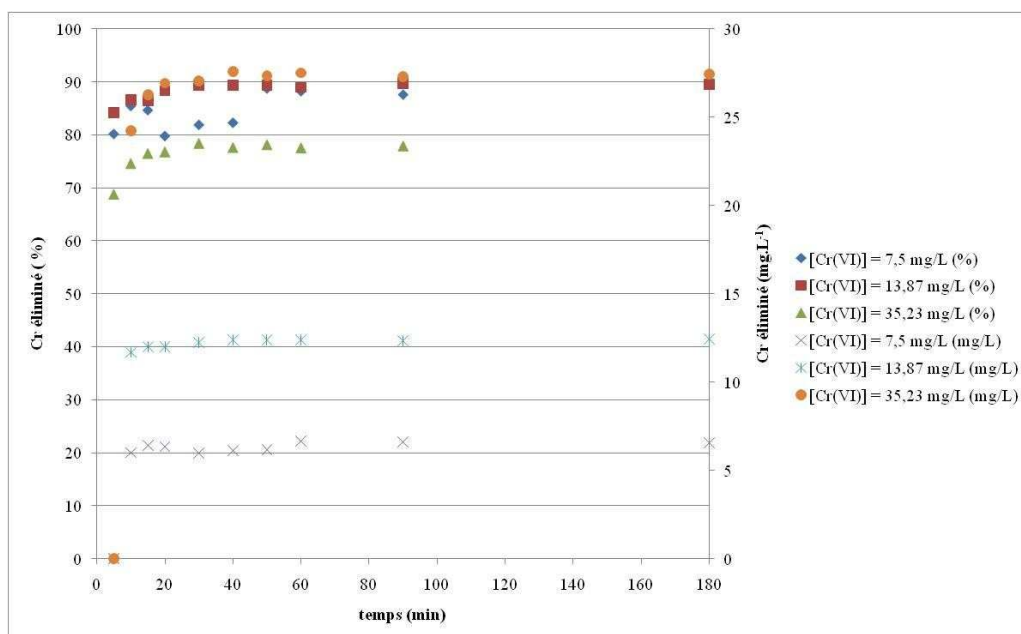
Il est intéressant de voir l'influence de la concentration initiale du polluant pour une même masse de boue.

#### *1.1.1.1.3) Etude cinétique selon la concentration initiale en $\text{Cr}^{\text{VI}}$*

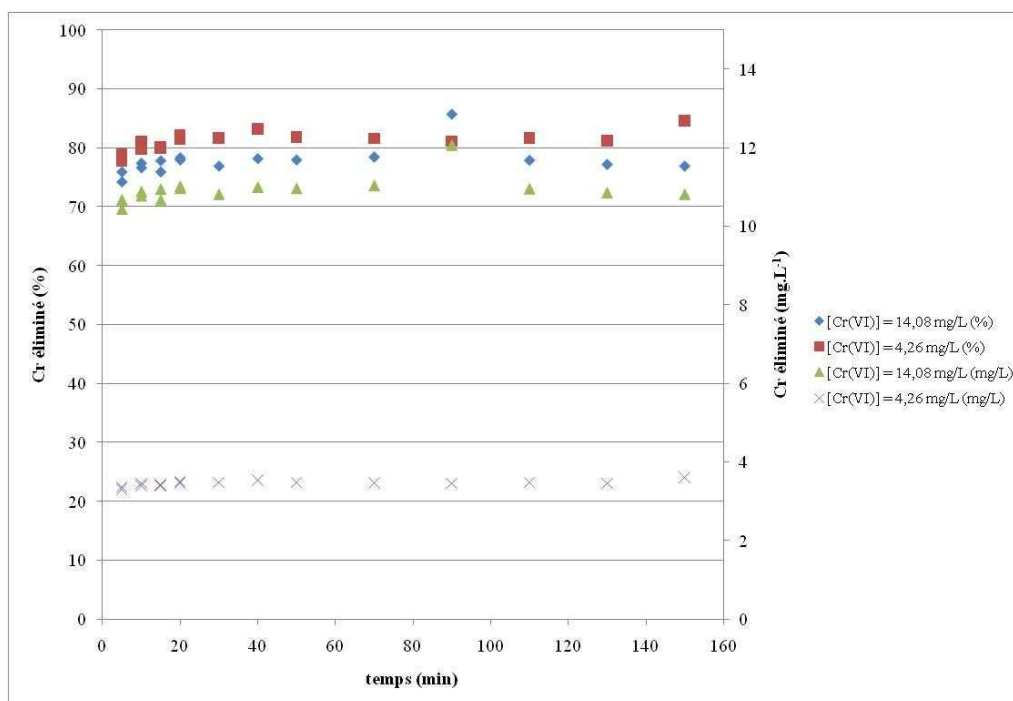
Dans les mêmes conditions expérimentales, l'influence de la concentration initiale en polluant (4,26 ; 7,5 ; 13,87 ; 14,08 et 35,23  $\text{mg.L}^{-1}$ ) est étudiée pour 500 mg de boue V1 et 1250 mg de boue S mises en suspension dans 25 mL de solution de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . La masse de boue V1 utilisée



correspond à la masse optimale démontrée en **I.1.1.1.3**). Celle de la boue S correspond à la masse utilisée lors de la première expérience. Les résultats sont regroupés sur les figures 27 et 28.



**Figure 27: Cinétiques de la boue V1 pour une masse de 500 mg et pour 25 mL d'une solution à différentes concentrations en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$**



**Figure 28: Cinétique pour une masse de 1250 mg de la boue S et pour 25 mL d'une solution à différentes concentrations en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$**

Les figures 27 et 28 montrent qu'à masse constante des deux boues testées, la concentration influence légèrement le rendement de sorption (~ 10 %). Ce fait est d'autant plus marqué pour la concentration à 35,23 mg.L<sup>-1</sup> en Cr<sup>VI</sup> utilisé avec la boue V1. Cependant, l'élimination du Cr atteint son maximum toujours dans les mêmes délais que précédemment (20 min environ). Il apparaît donc que la concentration initiale en Cr<sup>VI</sup> n'influence pas la cinétique d'élimination du polluant. Pour ce type de boue et avec une masse de 500 mg, le taux d'élimination du Cr varie de plus de 75 % à 90% respectivement pour les concentrations allant de 35,23 mg.L<sup>-1</sup> à 7,5 mg.L<sup>-1</sup>.

**Cependant, il ne faut pas conclure que le procédé est moins efficace pour les fortes concentrations que pour les faibles concentrations en Cr.** En effet, un taux d'élimination de 75 % pour 35,23 mg.L<sup>-1</sup> de Cr<sup>VI</sup> représente une quantité de Cr adsorbé plus importante qu'un taux d'élimination de 90 % pour 13,87 mg.L<sup>-1</sup>.

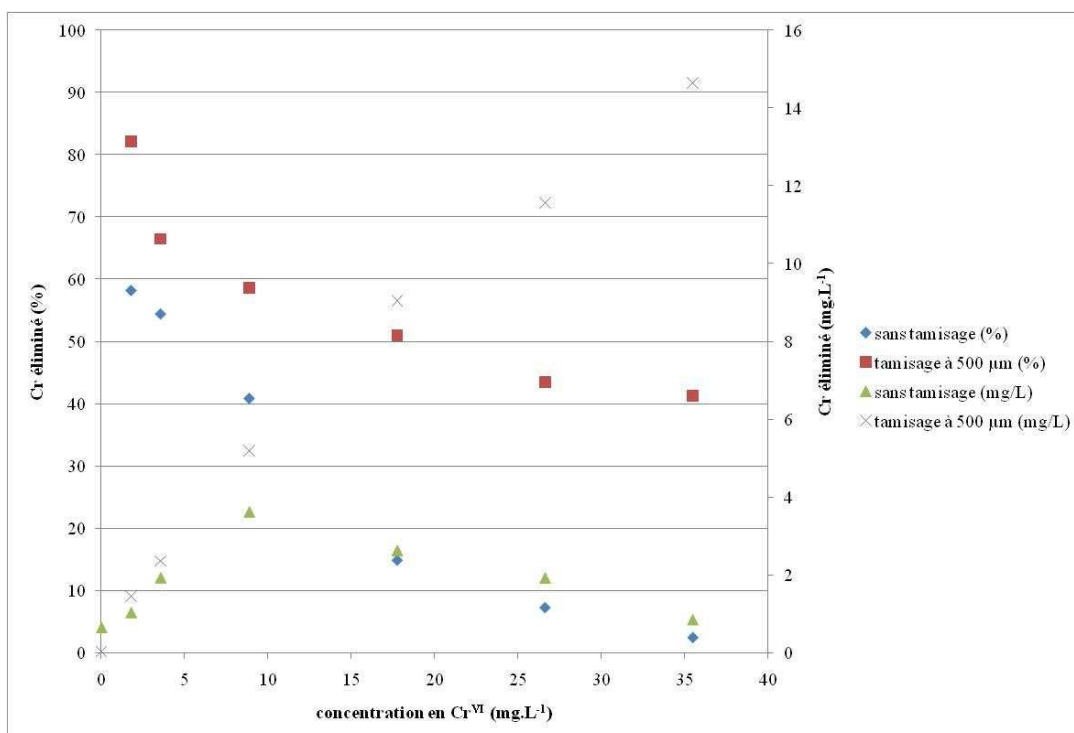
Des taux inférieurs (environ 80 %) sont obtenus avec une masse deux fois plus importante (1250 mg) de la boue S pour 14,08 mg.L<sup>-1</sup> de Cr<sup>VI</sup>. Avec 500 mg de boue V1, le taux moyen d'élimination est d'environ 90 % pour 13,87 mg.L<sup>-1</sup> de Cr<sup>VI</sup> (figure 29). Ceci montre que toute chose étant égale par ailleurs, la nature chimique de la boue influence plus le taux d'élimination que la masse de boue.

*L'étude cinétique a démontré que la nature chimique de la boue, la masse de boue et la concentration initiale en polluant n'influence pas la cinétique de sorption. En effet, le temps nécessaire pour atteindre le maximum d'élimination reste identique quels que soient les paramètres testés et égale à une vingtaine de minutes.*

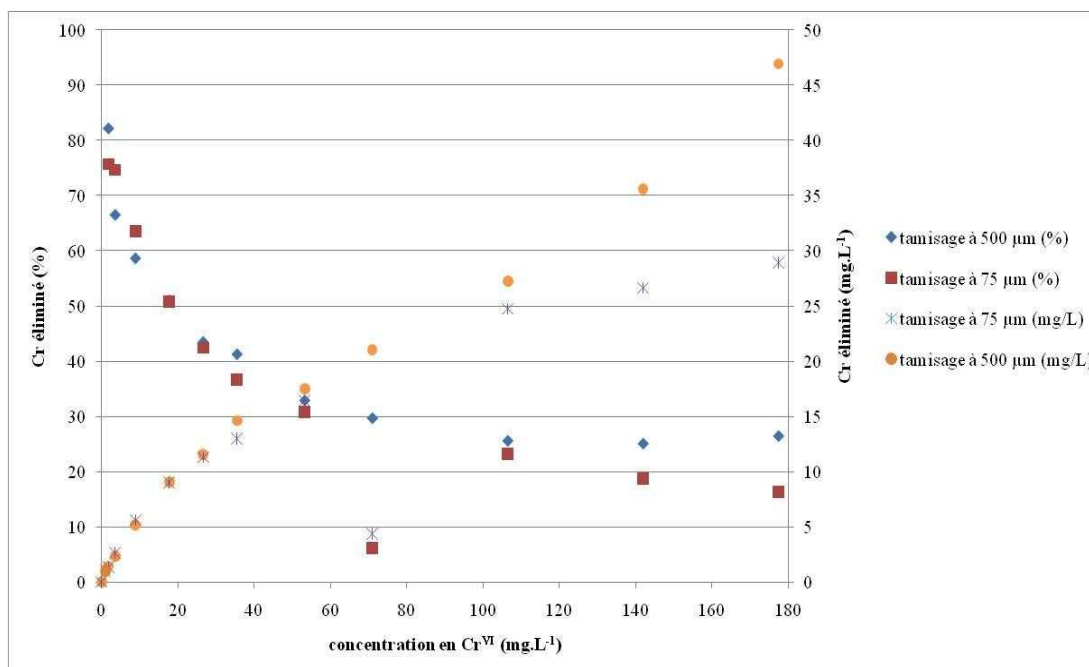
Il est nécessaire à présent de déterminer si d'autres paramètres peuvent influencer le taux d'abattement du polluant.

#### ***I.1.1.1.4) Effet de la granulométrie et de la concentration initiale en Cr<sup>VI</sup> sur le taux de sorption***

L'influence de la granulométrie des boues est testée pour 50 mg de boue V1 dans 50 mL de solution à des concentrations allant jusqu'à 180 mg.L<sup>-1</sup> de Cr<sup>VI</sup> à 25°C sous agitation magnétique pendant 24 heures. Les granulométries utilisées sont : sans tamisage, tamisage entre 1 et 75 µm et entre 1 et 500 µm. Les figures 29 et 30 présentent les résultats obtenus.



**Figure 29: Influence du tamisage sur le taux d'abattement et la quantité de Cr éliminé en fonction de la concentration en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  pour 50 mg de boue V1 et pour 50 mL de solution**



**Figure 30: Influence de la réduction de granulométrie sur le taux d'élimination et la quantité de Cr éliminé selon la concentration en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  pour 50 mg de boue V1 et pour 50 mL de solution**

La figure 29 prouve que le tamisage a un effet important sur l'élimination du Cr en solution. Pour les faibles concentrations (en dessous de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ), une légère différence est observée concernant l'élimination du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  (quelques  $\text{mg.L}^{-1}$ ). Ensuite, le tamisage a un effet positif sur l'abattement du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  en solution. Cependant, lorsque la concentration du polluant dépasse  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , la boue V1 brute n'élimine plus le Cr au-delà de  $35 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  (environ  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  de Cr éliminé). Le maximum observé sur cette figure peut être dû à une granulométrie plus fine de la boue pour les faibles concentrations en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Cependant, la boue n'étant pas tamisée, la granulométrie de cette dernière est aléatoire et hétérogène ce qui rend alors les rendements d'élimination tout aussi aléatoires. Une autre explication possible est qu'une plus grande dissolution partielle de la boue ait lieu, augmentant ainsi la concentration en Cr de la phase liquide et diminuant ainsi les capacités d'adsorption de la boue. En effet, plus la solution de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  est concentrée, plus son pH est acide et donc la dissolution est plus importante. Le fait important mis en lumière ici est que le tamisage a un effet significatif sur le rendement de sorption quelle que soit la concentration initiale en Cr. Ceci est plus particulièrement vrai pour les solutions concentrées en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . De plus, au cours de travaux de C. Viglianti (2007) menés sur l'étude d'une approche alternative du lavage des sols pollués par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par des cyclodextrines, il a été montré que l'adsorption des HAP est d'autant plus importante que la granulométrie est faible.

Toutefois, cet effet a une limite. En effet, réduire la taille maximale de grains de  $500 \mu\text{m}$  à  $75 \mu\text{m}$  (figure 30) n'a pratiquement pas d'incidence sur le rendement de sorption jusqu'à  $105 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  (environ  $27 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  pour la boue tamisée à  $500 \mu\text{m}$  et environ  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  pour celle tamisée à  $75 \mu\text{m}$ ). Après cette concentration de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  ( $105 \text{ mg.L}^{-1}$ ), cet écart croît pour atteindre à  $177 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ,  $47 \text{ mg.L}^{-1}$  de Cr éliminé pour la boue tamisée à  $500 \mu\text{m}$  contre  $29 \text{ mg.L}^{-1}$  de Cr éliminé pour celle à  $75 \mu\text{m}$ . Ce fait est surprenant car normalement en diminuant la granulométrie, la surface de contact liquide / solide augmente, ce qui induit une élimination plus importante de Cr. Ceci pourrait être expliqué par le fait que les particules en suspension se sont agglomérées entre elles réduisant ainsi la surface de contact et par conséquent une élimination du Cr plus faible. Ofir et al (2006) ont montré que le potentiel zêta de particules colloïdales de kaolinite (argile) dans des eaux usées est de l'ordre de  $-40 \text{ mV}$  pour des particules de  $800 \text{ nm}$ . Il est montré que ce potentiel augmente en valeur absolue avec la granulométrie. Pour les particules les plus fines ( $< 75 \mu\text{m}$ ), le potentiel zêta doit être le plus faible, ce dernier évitant toute agglomération. Pour permettre la

coagulation de ces particules, il serait nécessaire d'avoir des substances permettant l'annulation de ce potentiel. En industrie, les coagulants minéraux couramment utilisés sont les sels d'aluminium (pH optimal 6 et 7,5) et les sels de fer (pH optimal supérieur à 5) [SITS, 2002]. La dissolution partielle de la boue pourrait apporter le fer et l'aluminium nécessaire mais les quantités dissoutes de fer et d'aluminium après l'expérience d'adsorption est très faible (0,1 mg.L<sup>-1</sup> dans les deux cas). Etant donné les faibles quantités de ces ions en solution, il est peu probable que cette différence dans l'élimination du Cr<sup>VI</sup> soit due à une agglomération des particules de boue entre elles car les concentrations en coagulant employé dans le milieu industriel vont de 50 à 500 mg.L<sup>-1</sup> [SITS, 2002].

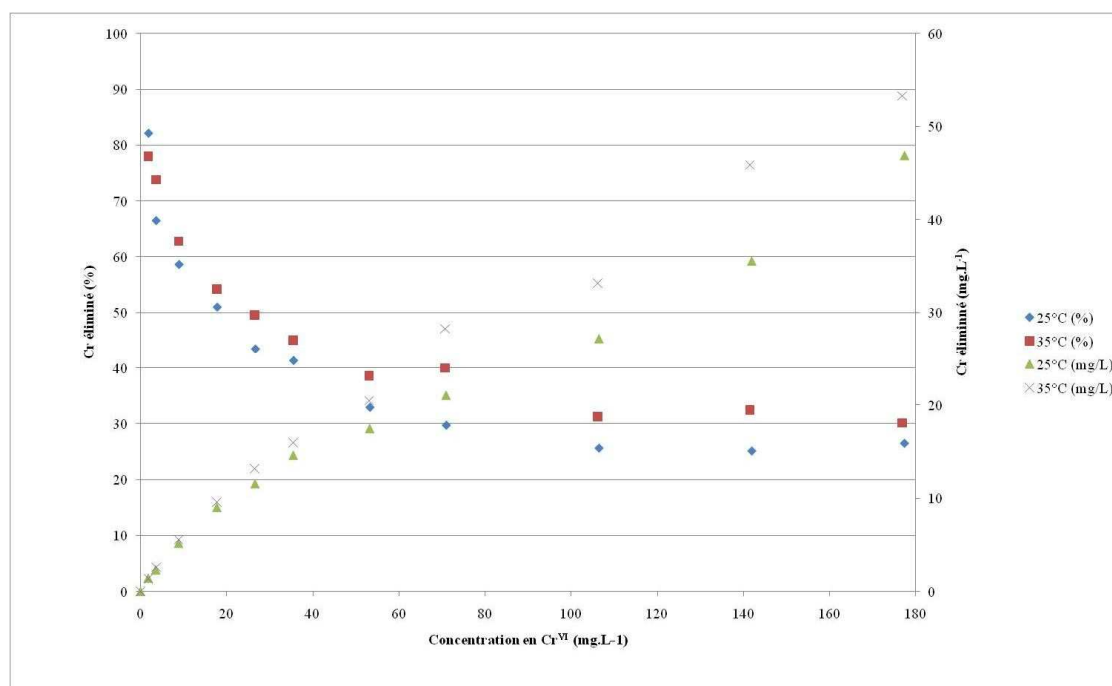
Une autre hypothèse peut être émise à ce sujet pour expliquer ces résultats. En effet, il est possible qu'augmenter la surface de contact solide-liquide en réduisant la granulométrie maximale de 500 µm à 75 µm facilite la dissolution de la boue pour les concentrations élevées en Cr<sup>VI</sup> induisant ainsi une perte de capacité d'élimination. Malgré cela, cette différence d'adsorption pour ces deux granulométries est intéressante car les meilleures éliminations du Cr<sup>VI</sup> sont obtenues pour la granulométrie maximale de 500 µm. Réduire la taille de grain à seulement 500 µm pourrait donc induire un gain de temps non négligeable en industrie afin d'obtenir le meilleur taux d'élimination possible (~ 30 % de gain supplémentaire pour les fortes concentrations).

#### ***1.1.1.1.5) Effet de la température et de la concentration initiale en Cr<sup>VI</sup> sur le taux de sorption***

L'effet de la température est étudié :

- pour 50 mg de boue V1 (granulométrie allant de 1 à 500 µm)
- dans 50 mL de solution de Cr<sup>VI</sup> allant jusqu'à 180 mg.L<sup>-1</sup>
- à 25°C ou à 35°C sous agitation magnétique pendant 24 heures.

Les valeurs de températures (25°C et 35°C) ont été sélectionnées de manière à être représentatives des valeurs de températures rencontrées dans les ateliers de traitement de surfaces. La figure 31 présente les résultats obtenus pour ces deux températures.

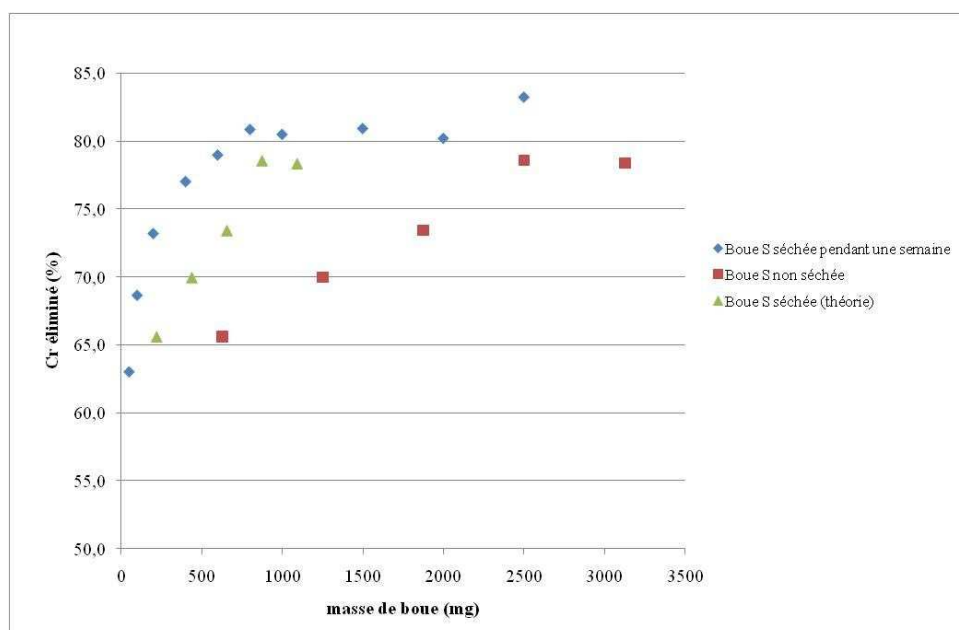


**Figure 31: Influence de la température sur le taux de sorption en fonction de la concentration en Cr pour 50 mg de boue V1 et pour 50 mL de solution**

La figure 31 montre que la température a un effet limité (de l'ordre de 4 % de différence pour les courbes obtenues à 25 °C et 35 °C) sur le taux de sorption. En effet, aucune différence notable sur les taux d'abattement du Cr en solution n'apparaît. En observant les résultats donnés en quantité éliminée de Cr, il est aisé de voir que la différence observée n'est seulement que de quelques milligrammes par litre. Dans certaines études [Hsu, 2006], il a été souligné que la température augmente la cinétique de sorption et n'influence pas le taux de sorption [Tertre, 2005]. La température influant principalement sur la cinétique, la durée d'élimination du Cr<sup>VI</sup> devrait être diminuée. Cependant, étant déjà courte (20 minutes), les températures testées ne peuvent modifier grandement cette durée car elles sont proches l'une de l'autre (25 °C et 35 °C). De plus, le phénomène d'adsorption met en jeu des liaisons de types Van Der Waals (liaison faible) donc l'enthalpie de ce type de liaison est faible. Il est donc normal qu'il n'y ait pas d'influence notable à ce sujet. Finalement, les températures testées permettent de justifier qu'il ne serait pas nécessaire d'augmenter ou de diminuer la température du réacteur pour une application industrielle dans le but d'améliorer le processus en termes de rendement d'élimination du Cr<sup>VI</sup>.

#### I.1.1.1.6) Effet du taux d'humidité sur le taux de sorption

L'expérience est réalisée avec des masses de la boue S humide et sèche non tamisée (c'est-à-dire en sortie de filtre presse (35% de siccité) et séchée pendant sept jours sous hotte à température ambiante) allant de 50 mg à 3125 mg pour 25 mL de solution d'une concentration en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  de  $14,4 \text{ mg.L}^{-1}$ . Le mélange est agité magnétiquement durant 30 minutes à température ambiante. La figure 32 présente les résultats obtenus.



**Figure 32: Effet du taux d'humidité de la boue sur le taux d'abattement pour 25 mL de solution de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$**

La figure 32 montre que le taux d'humidité n'a pas d'influence sur le taux d'abattement. En effet, si la courbe de la boue S non séchée prend en compte le taux de siccité de 35 %, c'est à dire si nous raisonnons en matière sèche (courbe verte) il est aisé de voir que la courbe verte est pratiquement similaire à celle correspondant à la boue S séchée pendant une semaine sous hotte à température ambiante. Les résultats d'élimination du Cr obtenus à partir de 2500 mg de boue humide correspondent aux résultats sur la boue séchée à 3 % près. Cependant, ceci n'est pas le cas pour les masses de boue humides inférieures à 1000 mg. En effet, l'écart observé de rendement d'élimination avec la courbe verte et bleue atteint presque 10%. Ce résultat est justifiable : pour les faibles masses, plus le taux d'humidité est important, plus le taux de matière sèche est faible et par conséquent, le nombre de sites sorbants est faible. Ceci induit donc une diminution du taux d'élimination du Cr. Dans le cas où les boues utilisées ont une siccité faible, il est donc logique d'augmenter la masse de boue à mettre en suspension afin d'obtenir des résultats similaires aux boues sèches.

#### I.1.1.1.7) Effet de divers paramètres sur le taux d'abattement

L'ensemble des paramètres décrits dans les expériences précédentes sont testés simultanément sur la boue V1 :

- pour différentes concentrations en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  (13,86 ; 14,13 et 35,35  $\text{mg.L}^{-1}$ ),
- à température ambiante et à 25°C pour deux granulométries différentes (boue non tamisée et boue tamisée à 500  $\mu\text{m}$ ) et,
- pour plusieurs masses allant de 0 à 3500 mg,
- pour 25 mL de solution de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ .

La figure 33 présente la comparaison des résultats obtenus pour la boue V1.

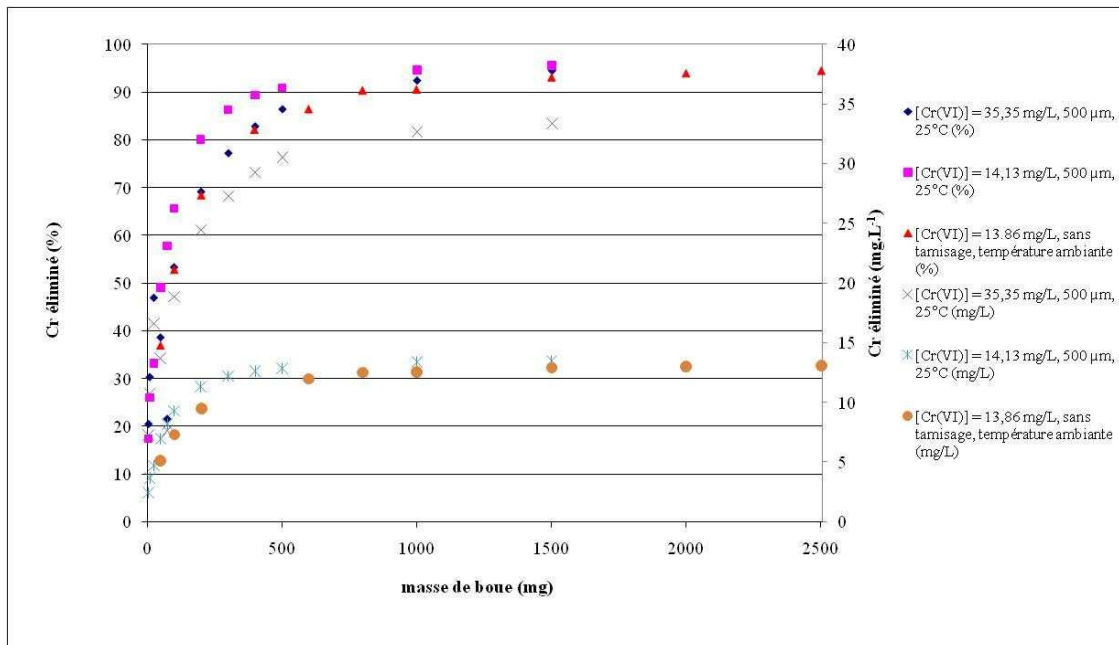


Figure 33: Taux d'élimination du Cr selon divers paramètres

La figure 33 met en lumière que, quelle que soit la concentration initiale de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , la température et la granulométrie de la boue, pour les masses supérieures à 1500 mg, les rendements d'élimination sont semblables. De plus, cette figure montre que le fait de ne pas tamiser n'a que très peu d'influence sur l'élimination du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Or, précédemment, il a été montré que le tamisage était nécessaire pour l'obtention d'un rendement d'élimination correct. Les expériences de granulométrie ont été menées avec 50 mg de boue alors que dans ces expériences-ci, la masse de boue croît jusqu'à 2500 mg. Il s'avère donc que le fait de



mettre en suspension de la boue non tamisée de façon conséquente « inhibe » l'influence de la granulométrie car une masse élevée de boue permet d'obtenir assez de sites de sorption accessibles pour l'adsorption pour obtenir des rendements d'élimination en Cr similaires à la ceux obtenus avec de la boue tamisée. Ce résultat est très important car il montre que la masse de boue (et donc le nombre de sites de sorption) est **le seul véritable paramètre** qui influence le résultat final, le taux d'abattement pouvant atteindre 95%. Donc pour  $35,35 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , ceci correspond à environ à éliminer  $34 \text{ mg.L}^{-1}$  de Cr et pour  $14,13 \text{ mg.L}^{-1}$ , cela équivaut à  $14 \text{ mg.L}^{-1}$  de Cr.

*Remarque : les résultats sont à présent uniquement présentés en taux d'abattement afin de faciliter la clarté et donc la lisibilité des graphiques proposés par la suite*

#### ***I.1.1.1.8) Adsorption à pH constant***

Afin de déterminer l'influence du pH, une expérience à pH constant a été réalisée. Ce test s'est déroulé de la manière suivante : 4998 mg de boue sont mis en suspension dans un bécher de 500 mL contenant 250 mL de solution de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  à  $35,74 \text{ mg.L}^{-1}$ . Le mélange est ensuite placé sous agitation magnétique à pH 8 pendant 1 h. Le mélange est filtré sous vide et le filtrat est analysé par ICP. Il a été montré que le taux d'élimination est de 10%. Ce résultat est nettement inférieur aux résultats précédents malgré l'utilisation d'une masse importante de boue (environ 5 g).

Il est possible d'émettre l'hypothèse que maintenir le pH constant en dessous de sa valeur d'équilibre met en jeu un mécanisme de précipitation / dissolution des métaux contenus dans la boue. En effet, si la boue se dissout, elle libère le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  piégé et lorsque que les métaux en solution précipitent de nouveau pour former la boue d'hydroxydes métalliques qui peut ainsi capter le polluant. Cependant, si cette dernière se dissout de nouveau, elle libérera par la même occasion le polluant sorbé peu de temps avant et ainsi de suite. De cette manière, il est difficile de piéger efficacement le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  par la boue.

### I.1.1.2) Lixiviation

#### I.1.1.2.1) Lixiviation avec de la boue « brute »

La série d'expériences est réalisée afin de déterminer la capacité de la boue S à relarguer le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  piégé en son sein. La boue est dite « brute » dans le sens où elle n'a pas subi l'étape d'encapsulation et est donc dans son état physique naturel.

Le tableau 24 présente les différents paramètres utilisés lors des expériences d'adsorption précédant celles de désorption (tableau 25).

**Tableau 24: Description des essais de sorption de la boue S**

Numéro expériences	Masse de boue (mg)	Concentration en $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Volume de la solution (mL)	Vitesse d'agitation ( $\text{tr.min}^{-1}$ )	Durée d'agitation (min)	Etat physique de la boue	Séchage avant sorption
1	50	141,3, 56,3 et 27,9	25	600	60	Initial	Non
2	500	35,1, 14,4 et 7,7	25	600	60	Initial	Non
3	500	35,1, 14,4 et 7,7	25	600	60	Broyé	Non
4	500	35,1, 14,4 et 7,7	25	600	60	Initial	Oui
5	500	35,1, 14,4 et 7,7	25	600	60	Initial	Non
6	5000	35,1, 14,4 et 7,7	25	ND	60	Initial	Non
7	500	35,1, 14,4 et 7,7	25	600	60	Initial	Non

**Tableau 25: Description des essais de désorption**

Numéro expériences	Volume de la solution (mL)	Vitesse d'agitation ( $\text{tr.min}^{-1}$ )	Durée d'agitation (min)	Etat physique de la boue	Séchage avant désorption
1	25	600	480	Initial	Oui
2	25	600	1440	Initial	Oui
3	25	600	480	Broyé	Oui
4	25	600	480	Initial	Oui
5	25	900	480	Initial	Oui
6	25	ND	480	Initial	Oui
7	25	400	480	Initial	Oui

Remarque : ND signifie Non Déterminé

Toutes les expériences ont été réalisées à pH libre exception faite des expériences n°6 et 6

Chaque expérience, exceptée la 6 et 6 (une seule expérience), ont été reproduites quatre fois pour chaque concentration de bichromates de départ (7,7, 14,4 et 35,1  $\text{mg.L}^{-1}$ ). Ces duplicats permettront de déterminer la répétabilité de la phase adsorption / désorption.

La masse de boue utilisée lors de la lixiviation est variable étant donné l'étape de filtration effectuée au préalable. L'expérience 1, faite avec 50 mg ne donne un taux de récupération de la boue que de  $50 \pm 20 \%$ , valeur non significative et non représentative des résultats de l'étape de lixiviation. Les autres expériences (où la masse de boue est au moins 10 fois supérieure) ont donné un taux de récupération de  $80 \pm 15\%$ . Ce résultat est nettement plus acceptable pour l'obtention de résultats significatifs. De plus, toutes les boues testées ont une siccité d'environ 43%, siccité déterminée par différence de masses (séchage lent d'une semaine sous hotte à température ambiante). Le tableau 26 résume les résultats d'adsorption et de lixiviation obtenus (exprimés en pourcentage). Les expériences d'adsorption sont notées de 1 à 7 tandis que celles de lixiviation sont numérotées de 1 à 7. Les taux de lixiviation sont exprimés en fonction du Cr adsorbé au préalable lors de l'étape d'adsorption et non pas en fonction du Cr initial.

**Tableau 26: Récapitulatif des résultats d'adsorption et de lixiviation obtenus pour les différentes expériences d'adsorption / lixiviation**

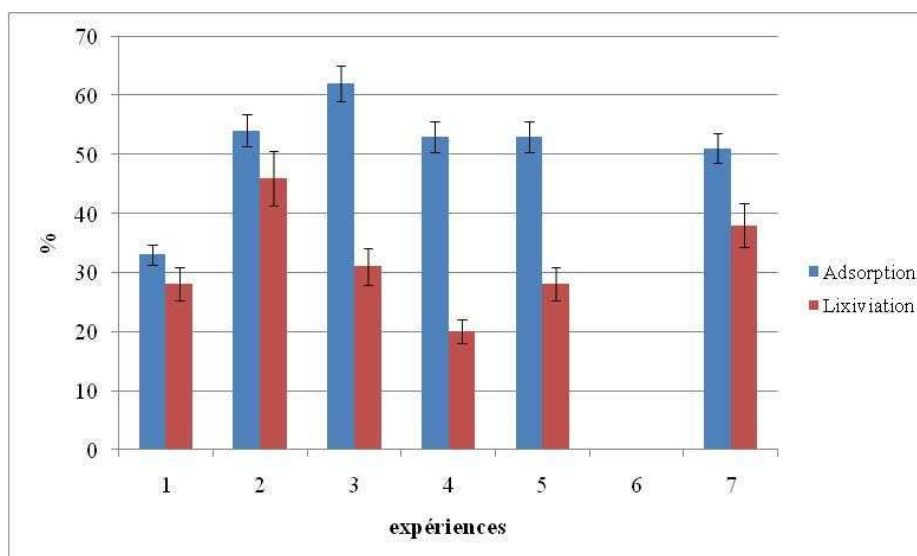
Expérience n°	$[\text{Cr}^{\text{VI}}] = 7,7 \text{ mg.L}^{-1}$	$[\text{Cr}^{\text{VI}}] = 14,4 \text{ mg.L}^{-1}$	$[\text{Cr}^{\text{VI}}] = 35,1 \text{ mg.L}^{-1}$
1	$33 \pm 3 \%$	$5 \pm 5 \%$	$21 \pm 2 \%$
1	$28 \pm 9 \%$	100 %	$23 \pm 4 \%$
2	$54 \pm 5 \%$	$48 \pm 4 \%$	$46 \pm 4 \%$
2	$46 \pm 17 \%$	$35 \pm 8 \%$	$38 \pm 4 \%$
3	$62 \pm 2 \%$	$60 \pm 1 \%$	$60 \pm 1 \%$
3	$31 \pm 2 \%$	$32 \pm 6 \%$	$23 \pm 6 \%$
4	$53 \pm 6 \%$	$54 \pm 4 \%$	$49 \pm 4 \%$
4	$20 \pm 6 \%$	$19 \pm 7 \%$	$14 \pm 1 \%$
5	$53 \pm 3 \%$	$50 \pm 2 \%$	$60 \pm 12 \%$
5	$28 \pm 6 \%$	$32 \pm 16 \%$	$18 \pm 6 \%$
6	X	X	10 %
6	X	X	100 %
7	$51 \pm 6 \%$	$48 \pm 4 \%$	$48 \pm 9 \%$
7	$38 \pm 14 \%$	$43 \pm 10 \%$	$26 \pm 11 \%$

*Remarque : l'expérience 1 n'est pas réalisée pour des concentrations de 7,7, 14,4 et 35,1  $\text{mg.L}^{-1}$  mais pour des concentrations de 27,9, 56,3 et 141,3  $\text{mg.L}^{-1}$  afin d'observer si des concentrations très élevées en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  peuvent être éliminées. Les plus grands écarts sont obtenus de manière générale pour les faibles concentrations. Sur le tableau, X correspond au fait qu'aucune expérience n'a été réalisée dans ces conditions*

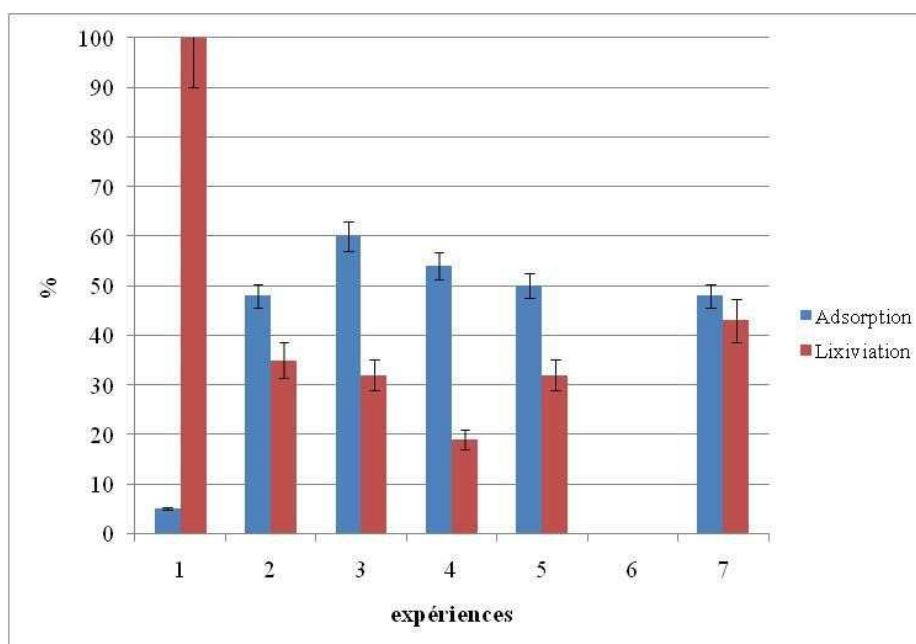
Pour 500 mg de boue, quelle que soit la concentration initiale en Cr, un taux d'élimination moyen de plus de 53 % est obtenu. De plus, le taux de relargage du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  adsorbé est en

moyenne de 23 % pour la plus grande concentration en dichromate, et il est de 33 % environ pour les deux autres concentrations.

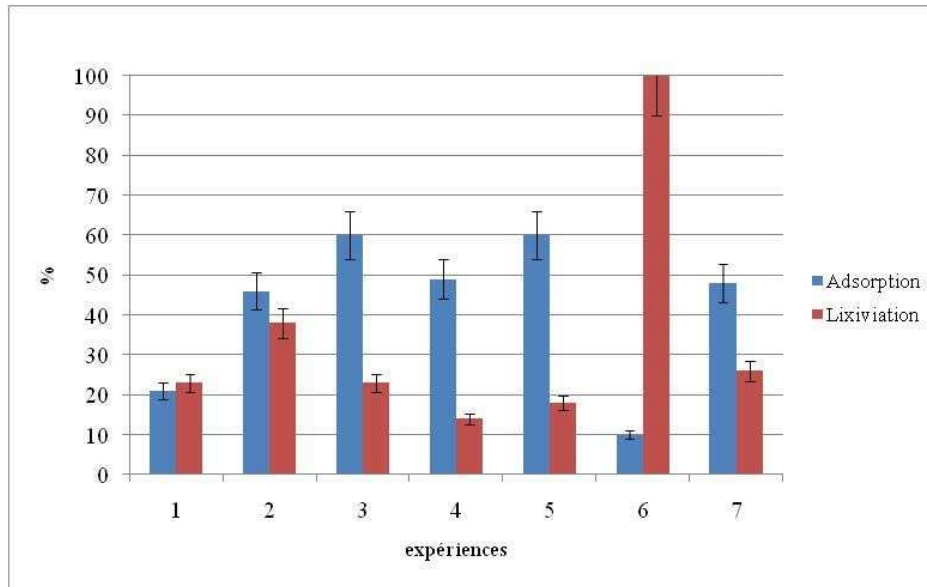
Les figures 34 à 36 présentent graphiquement ces résultats.



**Figure 34: Taux d'adsorption et de lixiviation pour  $[Cr^{VI}] = 7,7 \text{ mg.L}^{-1}$**



**Figure 35: Taux d'adsorption et de lixiviation pour  $[Cr^{VI}] = 14,4 \text{ mg.L}^{-1}$**



**Figure 36: Taux d'adsorption et de lixiviation pour  $[\text{Cr}^{\text{VI}}] = 35,1 \text{ mg.L}^{-1}$**

D'une manière générale, les figures 34 à 36 montrent un taux moyen d'adsorption de plus de 50% et ce, quelle que soit la concentration de départ en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  excepté pour les expériences n° 1 et 6. En effet, l'expérience 1 est réalisée avec seulement 50 mg de boue pour des concentrations initiales cinq fois plus importantes que pour les autres expériences. L'expérience 6 est faite dans les mêmes conditions que les expériences 2, 3, 4, 5 et 7 à deux différences près ; le pH de cette manipulation est maintenu constant durant l'étape d'adsorption et de lixiviation et la masse de boue utilisée est de 4998 mg. Cette expérience montre que le maintien du pH à une valeur fixe en dessous de la valeur d'équilibre a des effets très négatifs sur les résultats obtenus. En effet, le taux d'élimination n'est que de 10 % et le peu de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  sorbé est totalement lixivié. Ainsi, laisser s'équilibrer le pH de lui-même est très important si de bons résultats d'élimination sont souhaités. Cependant, le fait que le pH assure le relargage du Cr capturé est aussi un avantage car il est possible d'envisager de récupérer la totalité du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  relargué pour le réutiliser par exemple en tant que sous produit après une étape de purification si nécessaire.

Tout d'abord, si nous nous focalisons sur les expériences 2 et 4, nous pouvons observer que seule la durée d'agitation de la lixiviation est modifiée. De manière générale, diminuer le temps d'agitation de 1440 min à 480 min réduit de manière significative le taux de lixiviation (environ 50 % quelle que soit la concentration initiale).

Ensuite, si nous nous concentrons sur les expériences 4, 5 et 7, nous pouvons constater que la vitesse d'agitation diffère (600, 900 et 400 tr.min<sup>-1</sup>). Le taux de lixiviation augmente pour les faibles vitesses d'agitation (400 tr.min<sup>-1</sup>) ainsi que pour les vitesses importantes (900 tr.min<sup>-1</sup>). En effet, les valeurs moyennes de lixiviation obtenues à 600 tr.min<sup>-1</sup> sont environ deux fois moins importantes que celles obtenues à 400 tr.min<sup>-1</sup> et 33 % moins importantes que celles obtenues pour 900 tr.min<sup>-1</sup>. Donc selon le type d'utilisation envisagé par la suite pour la boue et le Cr<sup>VI</sup> lixivié, l'influence de la vitesse d'agitation sera un facteur prépondérant pour le devenir de ces composés. Il est possible qu'à 400 tr.min<sup>-1</sup>, l'agitation soit suffisamment lente pour que le temps de contact soit assez grand pour extraire une grande quantité de Cr<sup>VI</sup> sur la surface de la boue alors qu'à 900 tr.min<sup>-1</sup>, l'agitation soit suffisamment importante pour que le Cr<sup>VI</sup> soit extrait par pénétration du liquide dans la boue. Ceci montrerait que le phénomène d'adsorption s'effectue principalement à la surface et un peu à l'intérieur. Donc à 600 tr.min<sup>-1</sup>, l'agitation serait trop importante pour une extraction majoritairement en surface et insuffisante pour une extraction interne du Cr<sup>VI</sup>, le phénomène correspondant ainsi à un comportement intermédiaire.

Enfin, si nous regardons de plus près les expériences 3 et 4, où seul l'état physique initial est modifié (boue broyée pour l'expérience n°3 et non broyée pour la n°4), il apparaît que la boue broyée relargue 33% en plus qu'une boue non broyée. Ceci est très probablement dû à une plus grande surface de contact liquide solide pour la boue broyée.

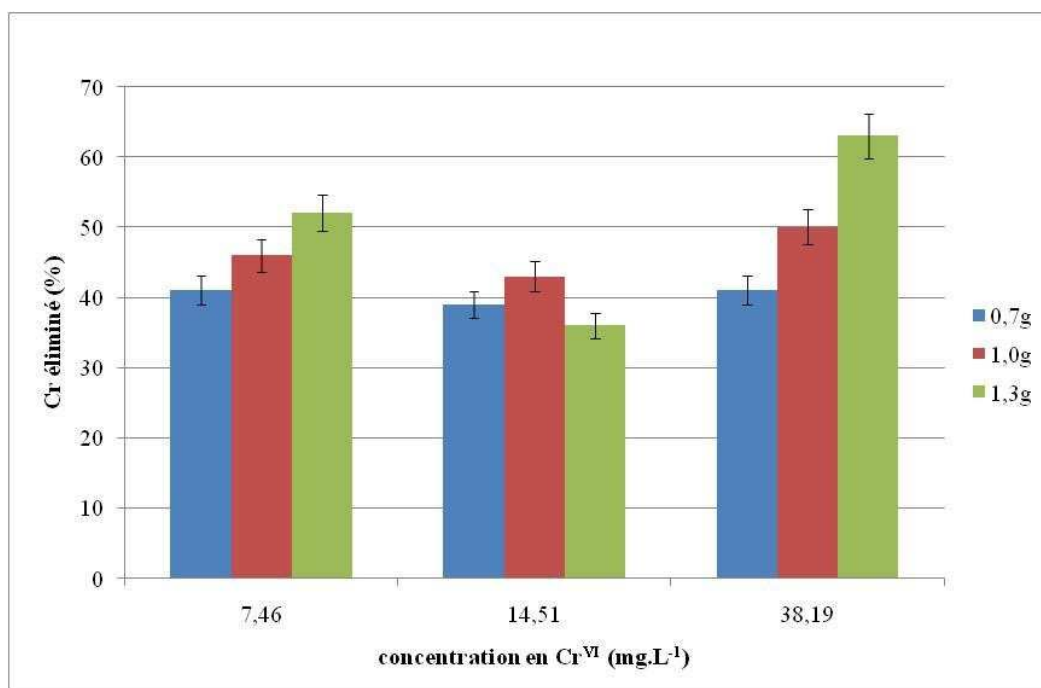
Par conséquent, il semblerait que les paramètres optimaux permettant l'obtention du taux de relargage le plus faible possible sont ceux utilisés lors de l'expérience n°4 (pH d'équilibre, non broyée, à 600 tr.min<sup>-1</sup>, pendant 480 min).

#### ***1.1.1.2.1) Lixiviation avec de la boue encapsulée***

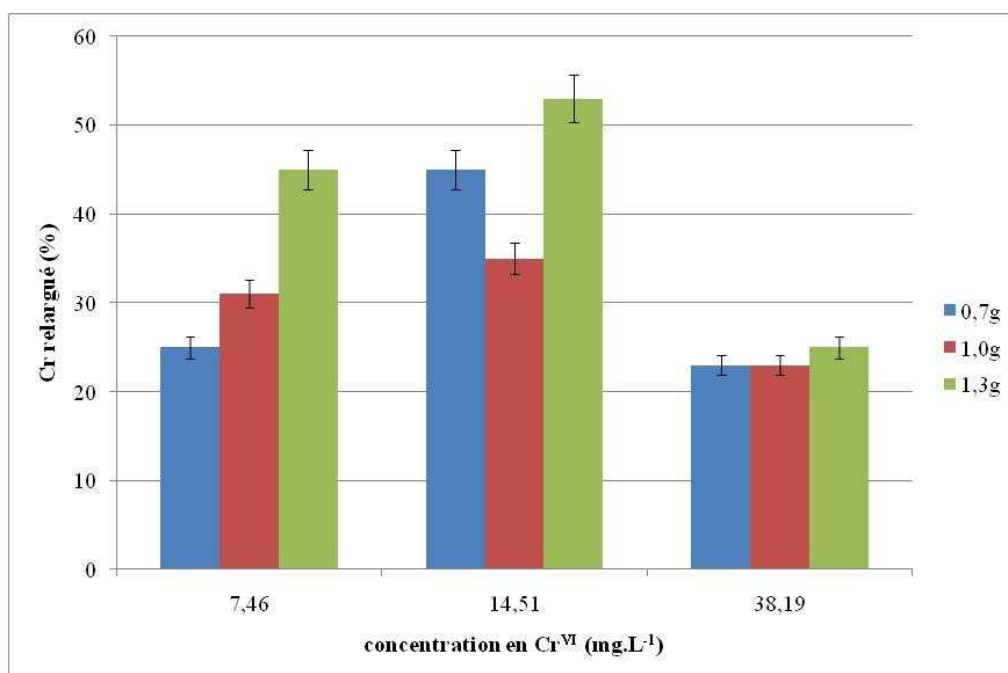
Des expériences en batch agité ont été menées avec de la boue S encapsulée. Dans un premier temps, l'étape d'adsorption est réalisée :

- à 600 tr/min pendant 2h
- pour 0,7 ; 1 et 1,3g de billes
- dans 25 mL de solution de Cr<sup>VI</sup> à trois concentrations (7,46 ; 14,51 et 38,19 mg.L<sup>-1</sup>).

Le mélange est ensuite filtré et les billes sont lavées rapidement avec 20 mL d'eau distillée afin d'extraire le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  pouvant être resté en surface ou entre les billes. Enfin, ces billes, une fois séchées, sont mises en suspension dans 25 mL d'eau distillée pendant 8 h, le mélange est agité à  $600 \text{ tr.min}^{-1}$  pour l'étape de lixiviation. Chaque étape a été répétée quatre fois afin d'étudier la répétabilité du procédé. Toutes les phases aqueuses de chaque étape d'adsorption et de lixiviation ont été analysées à l'ICP. Les figures 37 et 38 présentent les résultats obtenus respectivement pour l'étape d'adsorption et de lixiviation.



**Figure 37: Evolution du taux d'élimination du Cr en batch agité**



**Figure 38: Evolution du taux de lixiviation en Cr en batch agité**

D'une manière générale, lors de l'étape d'adsorption, les taux d'élimination du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  en solution sont équivalents à  $50 \pm 10 \%$ . Les taux acquis avec 0,7 et 1 g de billes sont pratiquement constants quelle que soit la concentration initiale en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Les meilleurs résultats sont obtenus avec 1,3 g de billes (la meilleure élimination ayant lieu pour une concentration en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  de  $38,19 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Ce fait est normal car le nombre de sites adsorbants augmente avec la masse de billes.

L'étape d'adsorption faite avec de la boue encapsulée est répétable à plus ou moins 10% mais donne de moins bons résultats que les expériences utilisant de la boue « brute ». Ceci peut être expliqué par le fait que la boue « brute » peut être broyée de manière à réduire sa granulométrie et, par conséquent pour une même masse de boue, la surface globale de contact entre le liquide et le solide est accrue. De plus les particules de boue étant plus fine ( $< 1 \text{ mm}$ ) et plus légère que les billes utilisées (1 mm), la dispersion dans la solution de ces particules est plus facile et donc meilleure à vitesse d'agitation équivalente. Ceci permet d'obtenir de meilleurs taux d'élimination du Cr. Une autre explication possible expliquant cette différence entre la boue « brute » et la boue encapsulée est due à la membrane enveloppant la boue. En effet, pour que l'adsorption du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  par la boue encapsulée ait lieu, il est nécessaire que la solution pénètre la membrane. Effectivement, lors des expériences menées avec de la boue non encapsulée, le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  est en contact direct avec la matrice piègeuse ce qui n'est pas le cas avec de la boue encapsulée. La durée de des expériences d'adsorption (2 heures) étant similaire pour ces deux formes de boues, si la solution de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  nécessite un temps « t » pour être en contact direct avec la boue, il est normal d'obtenir cette différence d'adsorption entre ces deux formes de la boue. Pour obtenir des rendements similaires dans le cas de la boue encapsulée, il serait alors nécessaire d'augmenter le temps de contact ( $t + \Delta t$ ) pour les expériences d'adsorption.

Finalement, les résultats obtenus pour l'étape de lixiviation (exprimés en fonction du Cr adsorbé) montrent que :

- pour 0,7 g de billes, le taux moyen de lixiviation atteint environ  $35 \pm 10 \%$  au maximum du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  adsorbé,
- pour 1 g de billes, il est de plus  $30 \pm 10 \%$  et,
- pour 1,3 g de billes, il équivaut à  $40 \pm 15 \%$ .



Quant aux résultats acquis avec les billes utilisées lors de l'adsorption de  $38,19 \text{ mg.L}^{-1}$ , les rendements d'éliminations sont équivalents à  $50 \pm 10 \%$  et sont un peu plus importants que les deux autres concentrations ( $45 \pm 5 \%$  pour  $[\text{Cr}^{\text{VI}}] = 7,46 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $38 \pm 5 \%$  pour  $[\text{Cr}^{\text{VI}}] = 14,51 \text{ mg.L}^{-1}$ ) sans pour autant afficher une réelle différence en fonction de la masse de billes utilisée.

Il s'avère que les taux de lixiviation les plus élevés sont ceux acquis avec  $14,51 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , les résultats obtenus avec  $38,19 \text{ mg.L}^{-1}$  étant généralement plus faibles.

Plus encore, il n'est pas étonnant de voir que les taux de lixiviation les plus importants sont ceux à faibles concentrations. Cependant, un taux de lixiviation élevé à faible concentration correspond de manière générale à une plus faible quantité de Cr libéré et inversement à concentration élevée. En effet, pour 1,3 g de billes, la quantité de Cr relargué est :

- d'environ  $2 \text{ mg.L}^{-1}$  de Cr pour une concentration initiale de  $7,46 \text{ mg.L}^{-1}$
- d'environ  $3 \text{ mg.L}^{-1}$  de Cr pour une concentration initiale de  $14,51 \text{ mg.L}^{-1}$
- d'environ  $6 \text{ mg.L}^{-1}$  de Cr pour une concentration initiale de  $38,46 \text{ mg.L}^{-1}$

### I.1.2) Par percolation

#### *I.1.2.1) Adsorption et lixiviation*

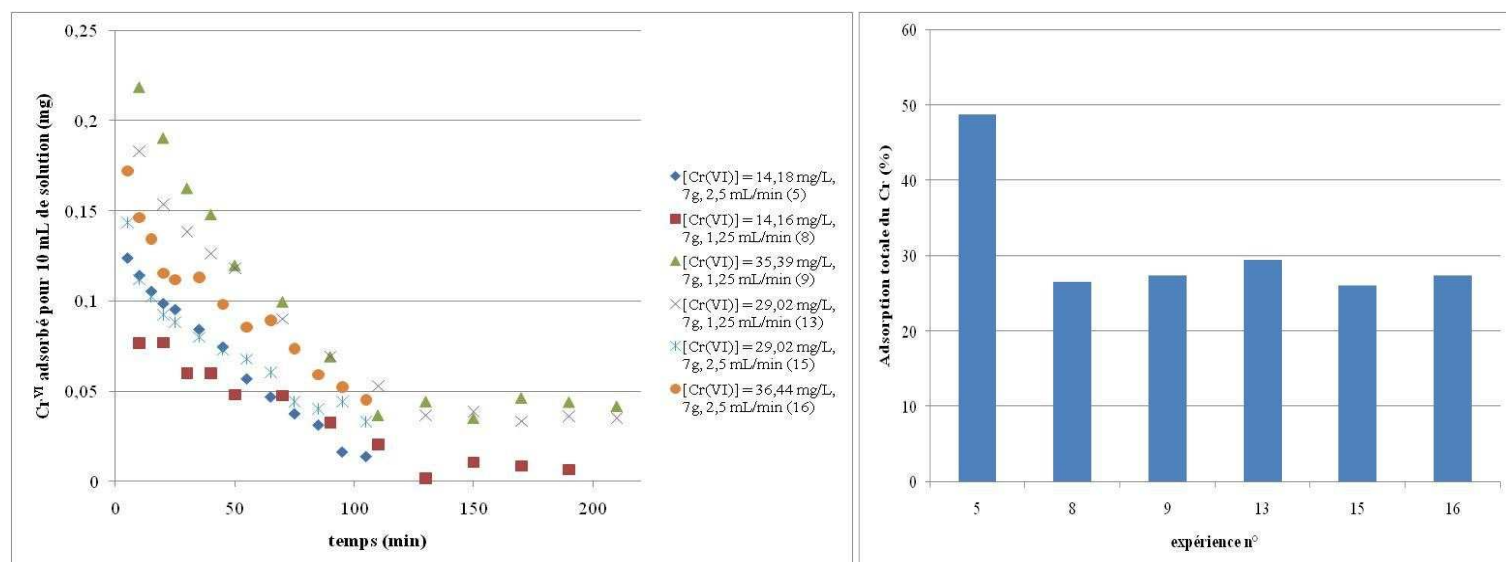
##### ***I.1.2.1.1) Adsorption***

Des expériences d'adsorption sur colonne ont été réalisées selon le protocole décrit dans le paragraphe II.4.1.2). Le tableau 27 récapitule les paramètres expérimentaux et leur modalité pour chaque manipulation.

**Tableau 27: Récapitulatif des expériences par percolation**

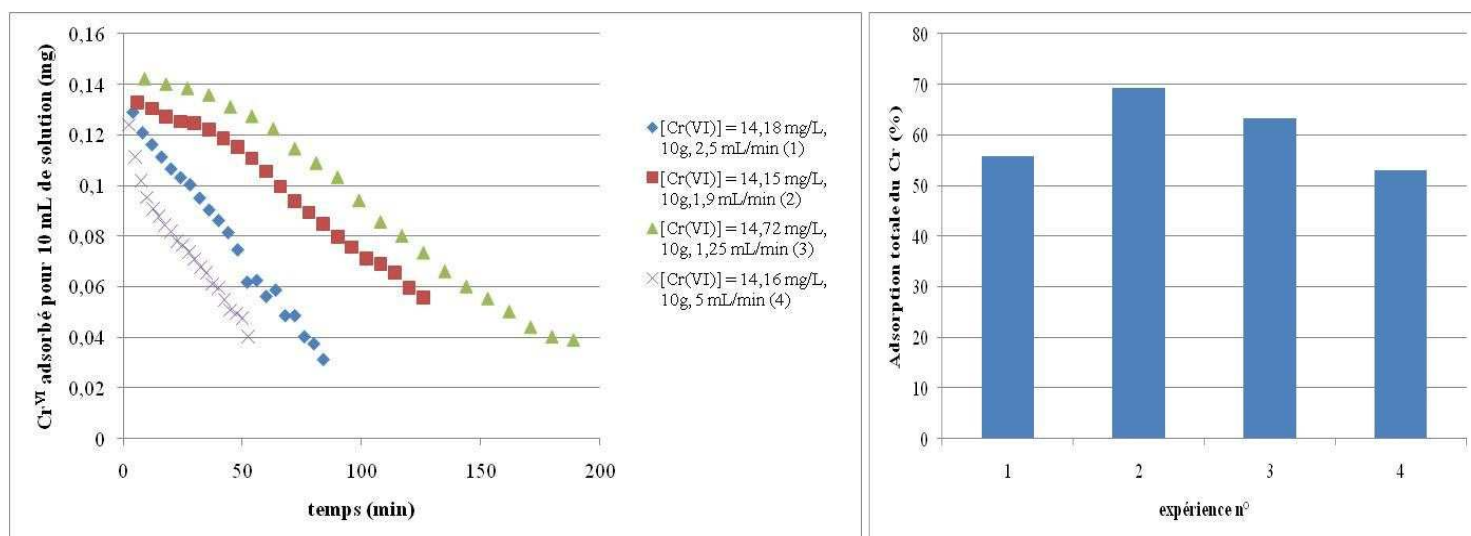
Expérience n°	Masse de billes (g)	[Cr <sup>VI</sup> ] (mg.L <sup>-1</sup> )	Débit de la solution de Cr <sup>VI</sup> (mL.min <sup>-1</sup> )	Diamètre des billes (mm)
1	10	14,18	2,5	1
2	10	14,15	1,9	1
3	10	14,72	1,25	1
4	10	14,16	5	1
5	7	14,18	2,5	1
6	13	14,15	2,5	1
7	10	28,3	2,5	1
8	7	14,16	1,25	1
9	7	35,39	1,25	1
10	13	35,43	2,5	1
11	10	35,37	2,5	1
12	10	29,02	2,5	1
13	7	29,02	1,25	1
14	13	29,02	2,5	1
15	7	29,02	2,5	1
16	7	36,44	2,5	1
17	10	35,05	1,25	1
18	10	6,89	1,25	1
19	13	34,42	1,25	1
20	13	14,21	1,25	1
21	10	7,08	2,5	0,5

Les résultats sont présentés sur les figures 39 à 42 selon les masses de billes utilisées (7, 10 et 13 g). Pour une raison de lisibilité, les expériences réalisées avec 10 g de billes ont été scindées en deux figures.



**Figure 39: Evolution de la quantité adsorbée et du taux d'élimination du Cr<sup>VI</sup> pour 7 g de billes**

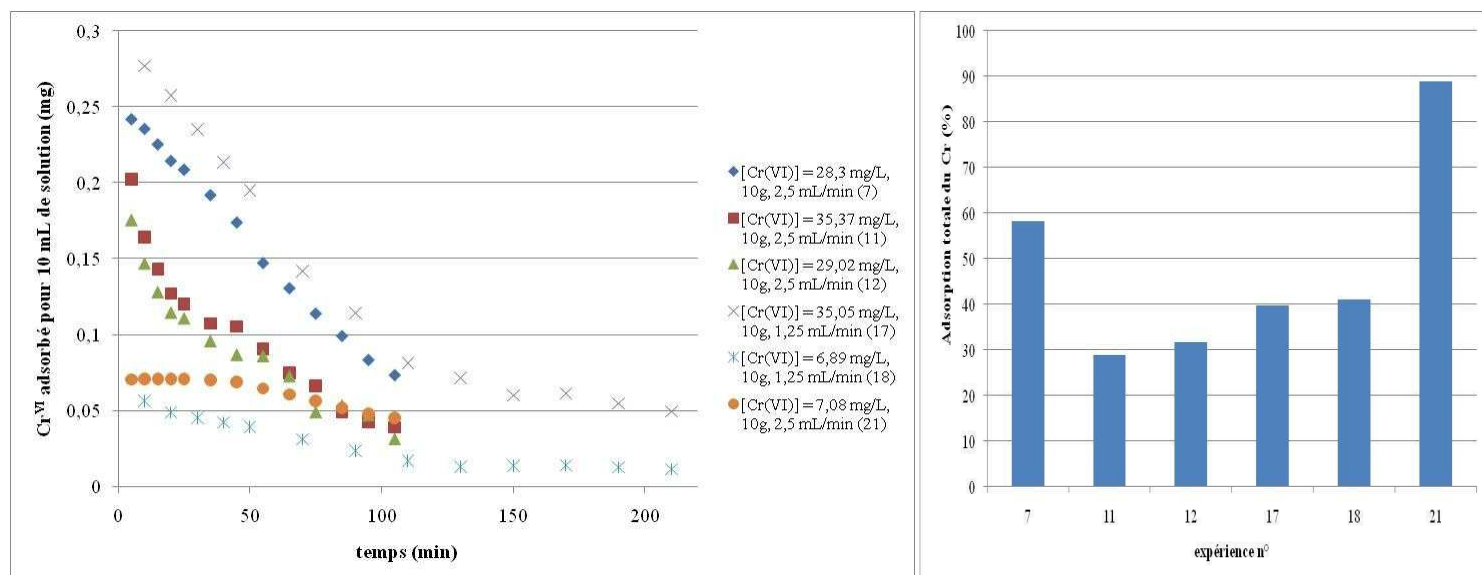
La figure 39 présente l'élimination du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  en masse (mg) pour 7g de billes à chaque prise d'échantillons de 10 mL environ et l'élimination globale du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  en fin d'expériences. Le taux total d'élimination du polluant pour les manipulations 8, 9, 13, 15 et 16 est compris entre 25 et 30 % tandis que celui de l'expérience 5 atteint pratiquement à 50 %. Si les expériences 5 et 8 sont comparées (mêmes valeurs dans leurs paramètres sauf le débit ( $2,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  pour la n°5 et  $1,25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  pour la n°8)), le taux d'abattement du polluant est divisé par 2. Ce fait est étonnant car il serait logique qu'à un débit faible, ce taux soit élevé car la durée de contact entre les billes et la solution de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  est plus longue. De plus, la comparaison des expériences 9 et 16 ; 13 et 15 (conditions similaires excepté le débit) montre que ce dernier n'affecte pas le taux global d'élimination. Une hypothèse serait que la différence observée pour la n°5 et 8 proviendrait du fait que la composition de la boue pourrait être différente selon les billes utilisées. Une autre hypothèse est que pour les solutions les moins concentrées et pour les faibles masses de billes, le débit utilisé doit être plus importante permettant ainsi une meilleure pénétration de la solution dans les billes et donc un taux d'abattement plus élevé.



**Figure 40: Evolution de la quantité adsorbée et du taux d'élimination du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  pour 10 g de billes**

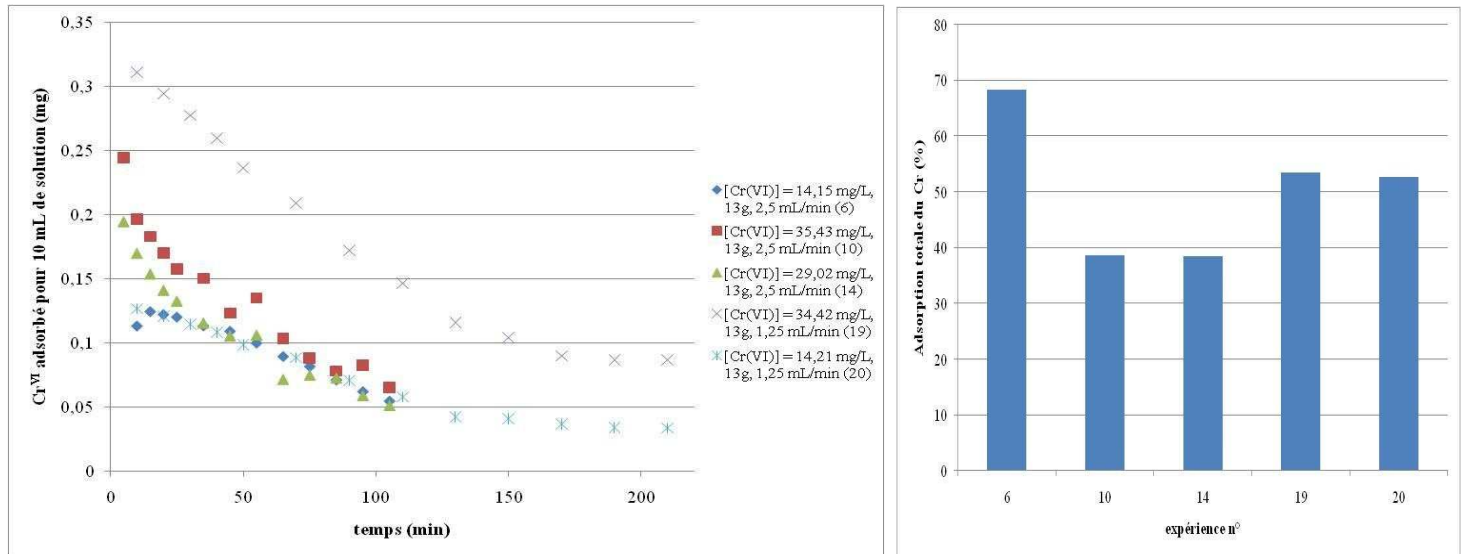
La figure 40 montre l'influence du débit sur le taux d'élimination pour une concentration en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  de  $14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  et pour 10 g de billes. Pour les débits élevés, la quantité de Cr adsorbé en fin d'expérience est identique à celle obtenue pour les débits faibles. Il semblerait donc que le débit n'a pas d'influence dans ces conditions expérimentales. Cependant, les taux globaux d'élimination vont de 50 % pour un débit de  $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  à 70 % pour  $1,9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , les meilleures taux d'adsorption obtenus étant à  $1,25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  et  $1,9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Les taux obtenus sont assez homogène et plus important que pour 7 g de billes et ce quelque soit le débit

employé. Donc l'hypothèse émise concernant le débit n'est pas vérifiée et donc les différences observées proviennent donc de la composition hétérogène de la boue. Cependant, la masse de billes a un effet positif sur le taux d'abattement à la vue de ces résultats.



**Figure 41: Evolution de la quantité adsorbée et du taux d'élimination du Cr<sup>VI</sup> pour 10 g de billes**

La figure 41 présente les résultats du taux d'abattement pour une même masse de boue (10 g) à différents débits et à différentes concentrations en Cr<sup>VI</sup>. L'expérience 18, malgré sa faible concentration initiale en Cr<sup>VI</sup>, n'élimine globalement que 40 % du polluant. Si le diamètre de billes passe de 1 mm (n°18) à 0,5 mm (n°21), le taux d'élimination atteint presque 90% malgré un débit de 2,5 mL.min<sup>-1</sup> pour l'expérience n°21. Ce fait n'est pas surprenant car réduire le diamètre des billes pour une même masse de ces dernières, revient à augmenter la surface de contact entre le liquide et le solide ce qui a pour conséquence un meilleur rendement d'élimination du polluant. Les expériences 7 et 12, menée dans des conditions expérimentales similaires, ne donnent en aucun cas les mêmes taux d'abattements. En effet, le rendement d'élimination pour l'expérience 7 est de 60 % tandis que son homologue n°12 est d'à peine 30 %. La seule conclusion possible de cette différence concerne la boue. En effet, ce déchet est hétérogène du point de vue chimique rendant donc les billes plus ou moins différentes des unes des autres. L'adsorption dépend donc de la nature chimique de la boue ce qui rend assez aléatoire les résultats obtenus. Ce phénomène n'a jamais été aussi marqué que dans ces expériences en batch percolant. **La tendance qui se dégage de ces résultats est que le taux d'abattement minimal de ces expériences est de 25 %.**



**Figure 42: Evolution de la quantité adsorbée et du taux d'élimination du Cr<sup>VI</sup> pour 13 g de billes**

La figure 42 montre les résultats obtenus pour différentes concentrations en Cr<sup>VI</sup> et différents débit pour 13g de billes. Le taux minimal obtenu est d'environ 40 % ce qui est légèrement plus élevé que ceux obtenus pour 7 g et 10 g. Une masse de bille importante permettrait donc d'augmenter le rendement d'élimination du polluant sans pour autant être aussi visible que la boue brute.

De plus, le zinc et le nickel ont été dosé au cours de ces expériences en même temps que le Cr. Il a été remarqué que la concentration en zinc de ces échantillons varie de moins de 1 mg.L<sup>-1</sup> à presque 400 mg.L<sup>-1</sup> et celle du nickel varie de moins de 1 mg.L<sup>-1</sup> à presque 40 mg.L<sup>-1</sup> (par ordre décroissant des prises d'échantillons). Ceci n'a pas été remarqué pour toutes les expériences. Cette variation de concentration en métaux dans chaque échantillon ne dépend d'aucun paramètre testé. Par conséquent, la nature chimique de la boue (dégradation de la boue) est donc bien la raison de cette hétérogénéité dans les résultats précédents rendant leur interprétation difficile. Par contre, ce phénomène de dissolution importante n'a pas été observé lors des expériences menées en batch que ce soient avec les billes ou la boue « naturelle ».

#### *1.1.2.1.2) Lixiviation*

**Les expériences d'adsorption précédente ont toutes été suivies par une étape de lixiviation.** Afin de préparer la colonne pour cette étape, elle a été lavée avec 60 mL d'eau distillée pour entraîner le liquide resté dans les interstices des billes (de verre et de boue) pour

un débit de  $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Ce débit est considéré suffisamment rapide afin que le lavage n'affecte pas les taux de lixiviation. 250 mL d'eau déminéralisée sont injectés à un débit semblable à celui utilisé lors de l'étape d'adsorption :  $2,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  et  $1,25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Les figures 43 et 44 présentent les résultats obtenus lors de la lixiviation.

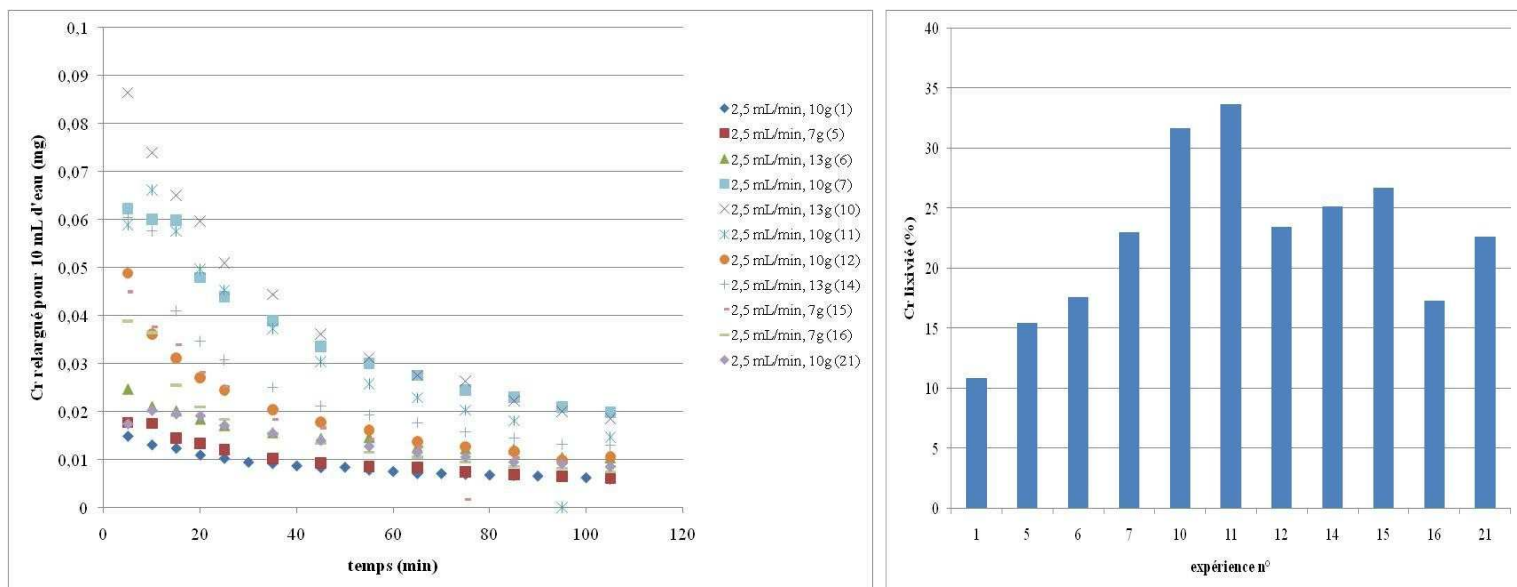


Figure 43: Lixiviation à  $2,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

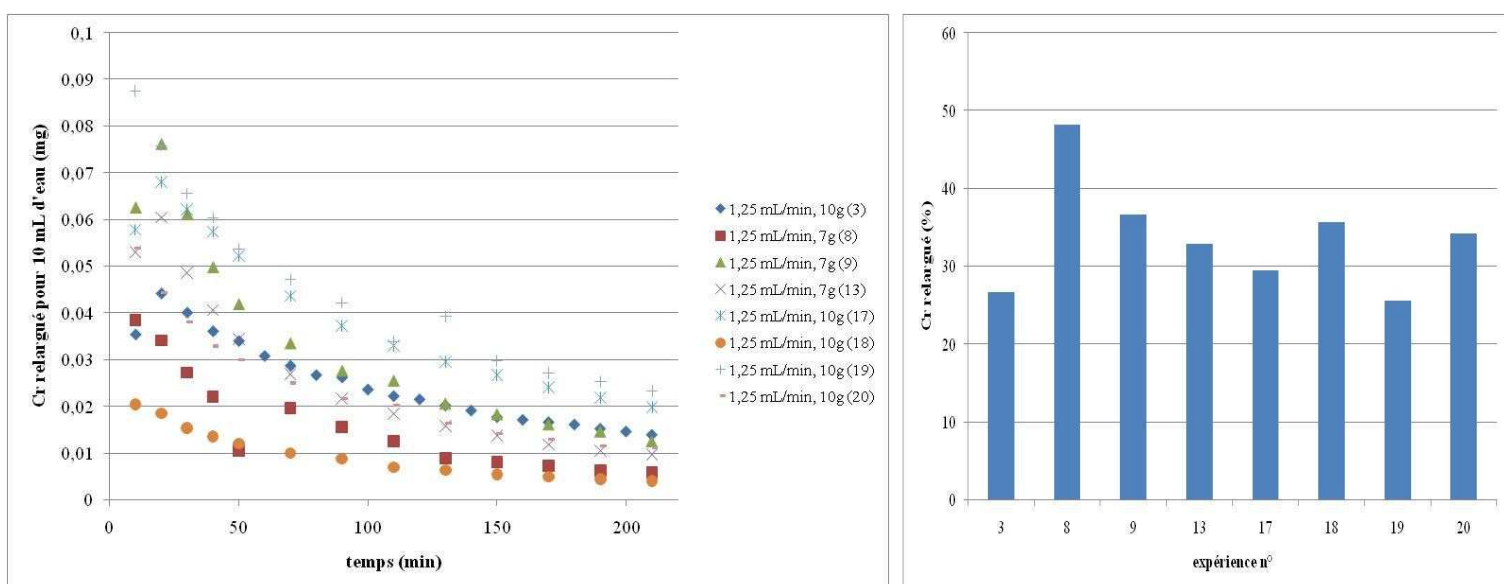


Figure 44: Lixiviation à  $1,25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Ces résultats sont présentés en fonction de la masse de Cr lixiviée et en taux total de lixiviation (figures 43 et 44) en fonction du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  adsorbé dans l'étape précédente.

La quantité de Cr lixiviée diminue exponentiellement en fonction du temps. La quantité finale lixiviée est équivalente à  $1,25$  et  $2,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  (entre  $0,01$  et  $0,02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  pour  $10 \text{ mL}$  d'eau).

Par ailleurs, la quantité maximale relarguée est obtenue au début de l'expérience et atteint  $0,09 \text{ mg.L}^{-1}$  pour 10 mL d'eau. De plus, la masse de billes contenue dans la colonne (7, 10 et 13 g) n'influence très peu voire aucunement la quantité de Cr relargué en solution. Finalement, au bout de 110 min, quelque soit le débit utilisé, la masse de Cr lixiviée est constante dans le temps. Tout comme pour les taux d'adsorption, ceux de la lixiviation sont hétérogènes. Ils varient de 10 % à 35 % pour un débit de  $2,5 \text{ mL.min}^{-1}$  et de 25 % à 50 %. La tendance affichée par ces résultats est que les billes lixivient plus de Cr à  $1,25 \text{ mL.min}^{-1}$  qu'à  $2,5 \text{ mL.min}^{-1}$ . Ceci n'est pas étonnant car à faible débit le temps de contact des billes avec le liquide est plus long qu'à débit élevé ce qui facilite donc la libération du Cr dans la phase aqueuse.

### I.1.2.2) Adsorption en cycle

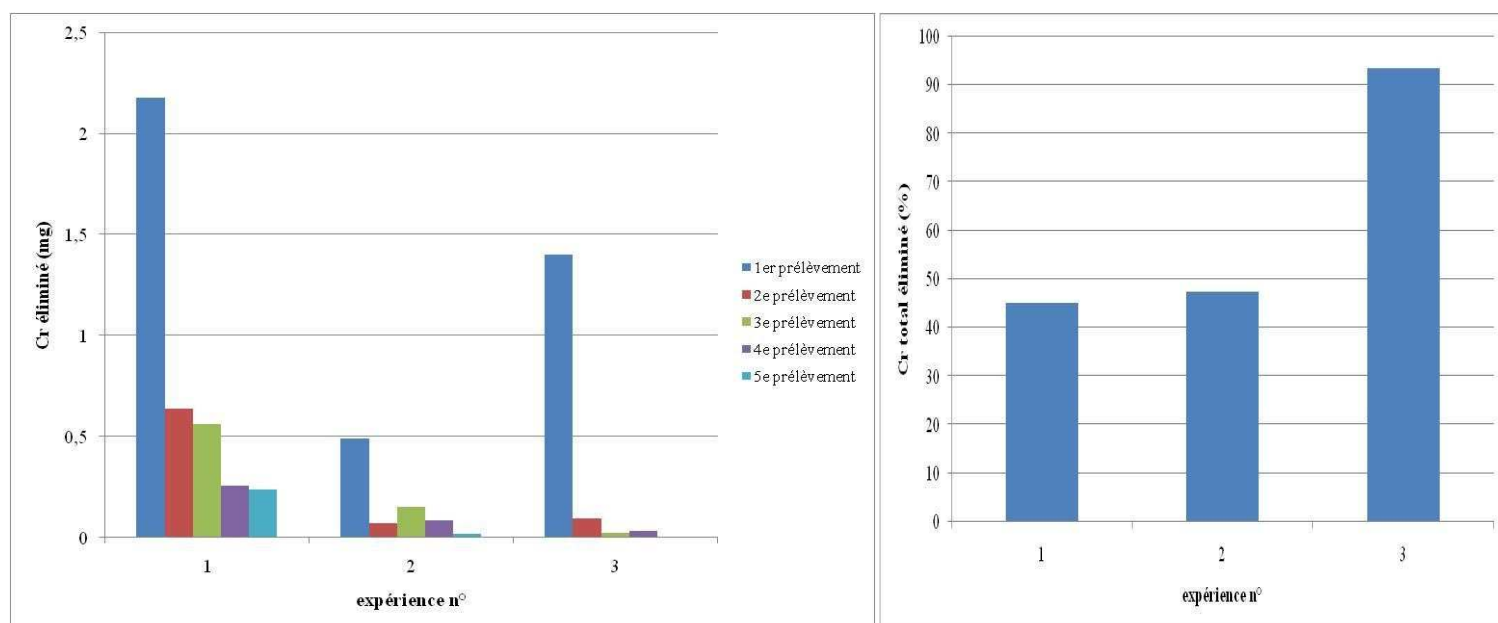
Des expériences ont été menées sur la recirculation de 250 mL de phase liquide sur la colonne durant 5 cycles (voir la figure 22). Le tableau 28 résume les paramètres de synthèse employés lors des expériences en cycle.

**Tableau 28: Paramètres expérimentaux et modalité pour les expériences d'adsorption en cycle**

Expérience n°	Masse de billes (g)	[Cr <sup>VI</sup> ] (mg.L <sup>-1</sup> )	débit (mL.min <sup>-1</sup> )	Diamètre (mm)	nombre de cycles
1	10	35,1	5	1	5
2	10	7,7	5	1	5
3	10	7,7	5	0,5	5

Le débit est choisi ainsi afin de nous permettre de faire 5 cycles dans la même journée.

Les résultats sont présentés sur la figure 45.



**Figure 45: Taux d'élimination du Cr en adsorption cyclique**

La figure 45 met en lumière que pour les trois expériences, la masse de Cr éliminé diminue au fur et à mesure du nombre de cycles. Les rendements globaux d'élimination sont pour l'expérience 1 et 2 de 45 % tandis que celui de l'expérience 3 atteint plus de 90 %. La comparaison des taux d'abattement de la manipulation 2 et 3 montre encore une fois que réduire le diamètre de billes de 1 mm à 0,5 mm permet d'améliorer l'élimination. La dissolution importante de la boue n'a pas été observée pour ces trois expériences. **Donc utiliser la colonne plusieurs fois croît l'efficacité du procédé en colonne le Cr<sup>VI</sup>.**

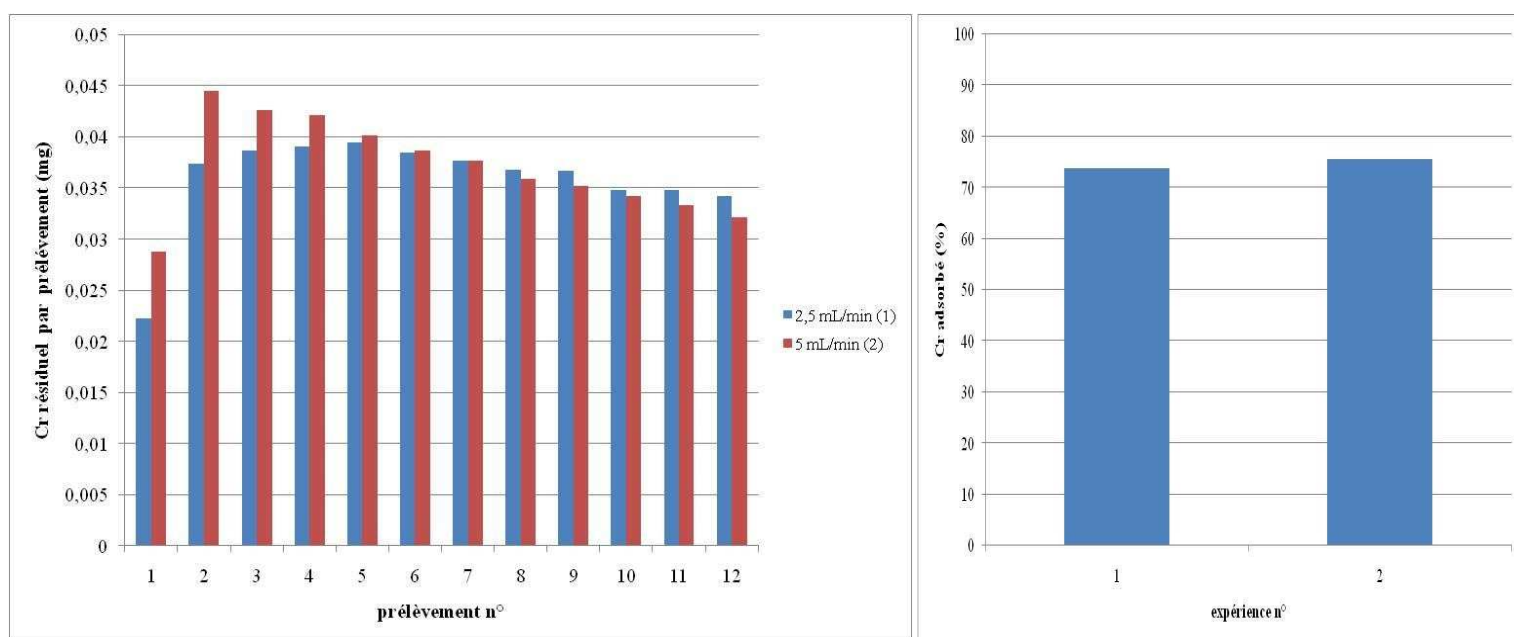
### 1.1.2.3) Adsorption en boucle

Suite à l'adsorption cyclique, deux expériences d'adsorption en boucle ont été faites avec 250 mL de solution contenant du Cr<sup>VI</sup> (voir la figure 23). Les paramètres utilisés et leur modalité sont présentés dans le tableau 29.

**Tableau 29: Paramètres et modalité pour les expériences d'adsorption en boucle**

Expérience n°	Masse de billes (g)	[Cr <sup>VI</sup> ] (mg.L <sup>-1</sup> )	Débit (mL.min <sup>-1</sup> )	durée (h)
1	10	7,7	2,5	5 h 30
2	10	7,7	5	5 h 30

La figure 46 présente les résultats acquis.



**Figure 46: Cr résiduel et taux globaux d'élimination du Cr pour deux expériences d'adsorption en boucle**



La figure 46 montre que le débit n'a de réelle influence sur l'élimination du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  que durant les premiers prélèvements. En effet, à partir du cinquième prélèvement, le Cr résiduel de chaque prélèvement est similaire pour chaque prise indépendamment du débit employé, contrairement aux premiers prélèvements où les quantités de Cr résiduel les plus faibles sont obtenus pour le débit le plus faible. Le taux d'élimination global de chaque expérience est d'environ 75%. Ce résultat est nettement supérieur à ceux acquis lors d'un simple et unique passage de la solution contenant le polluant. L'optimisation du taux d'abattement de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  lors de l'utilisation des billes en batch percolant nécessitera d'être employé en boucle, car ce dernier protocole permet d'obtenir de meilleurs rendements d'élimination et une meilleure répétabilité qu'en batch percolant cyclique et qu'en batch percolant simple.

Il a été montré au cours de ces expériences d'adsorption et de désorption en batch agité que les boues d'hydroxydes métalliques à l'état industriel présentent de bonnes capacités d'élimination (environ 95 % du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  en solution est éliminé) mais aussi une capacité de désorption importante (jusqu'à 50 % environ) tandis que la boue encapsulée n'adsorbe que jusqu'à 60 % et peut désorber jusqu'à 50 % du Cr éliminé. De plus, les expériences de sorption par percolation ont montré une versatilité des résultats lors d'un passage unique de la solution de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  contrairement aux expériences faites avec un passage multiple de la solution de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . En effet, ces dernières montrent qu'avec un passage multiple, il est possible d'obtenir des résultats d'adsorption répétable qui peuvent atteindre jusqu'à 90 % selon les paramètres étudiés.

Les résultats acquis d'élimination du Cr en solution grâce à l'utilisation de boues d'hydroxydes polymétalliques nous ont amenés à considérer le fait que la boue employée n'a pas la même composition et à nous poser cette question : **la composition chimique des boues d'hydroxydes polymétalliques influe-t-elle sur leur capacité à éliminer le Cr ?**

Afin d'y répondre, une campagne d'échantillonnage a été effectuée.

## I.2) Méthodes d'échantillonnage

### I.2.1) Influence de l'échantillonnage sur la capacité d'adsorption des boues

Des expériences d'adsorption du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  par des échantillons de boues de la société S ont été testées afin d'étudier l'influence possible de l'échantillonnage sur leur capacité d'adsorption. Pour cela, les boues sont broyées, mélangées à 25 mL de solution de dichromate de potassium à différentes concentrations ( $20 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $40 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) et placées sous agitation pendant 30 min. Le mélange est ensuite filtré et finalement la phase aqueuse analysée par ICP.

Dans un premier temps, **les résultats obtenus permettent ainsi de comparer les méthodes de prélèvements** (ponctuel et tarière) chez SFTS pour deux Big Bags (Big Bag 1 et 2) et leur mélange. Pour une raison de clarté dans les graphiques et dans les tableaux, les termes « Big Bag 1 et 2 » sont notés respectivement BB1 et BB2.

Dans un second temps, **les résultats d'adsorption obtenus pour les différents mélanges d'échantillons** sont présentés sur les figures 47 à 48. Ces mêmes résultats sont résumés dans le tableau 30.

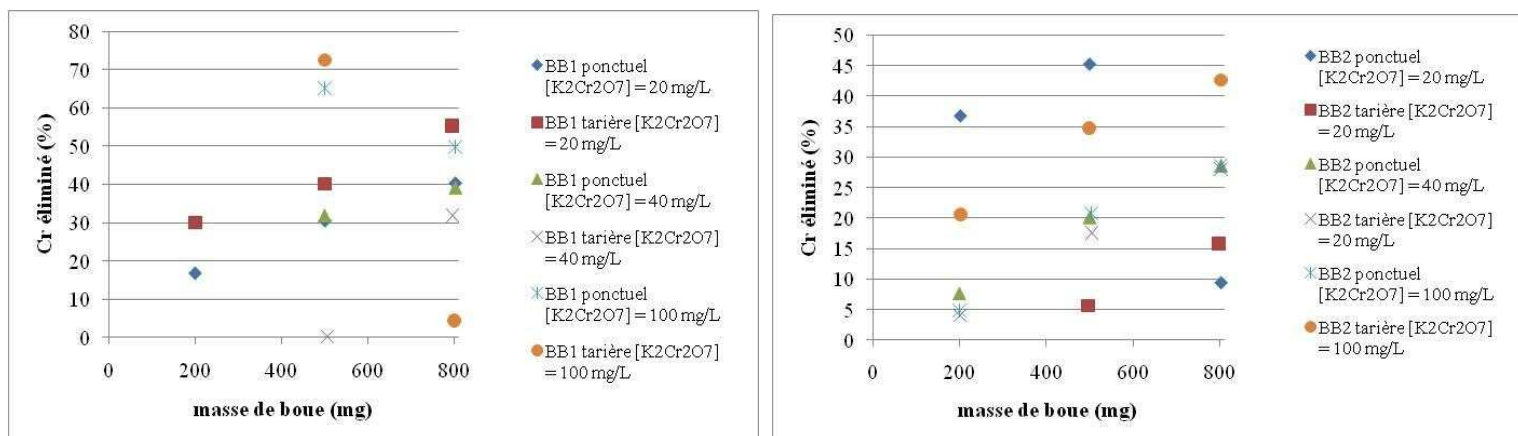


Figure 47: Adsorption du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  pour deux méthodes d'échantillonnage pour le big bag 1 (à gauche et pour le big bag 2 (à droite)

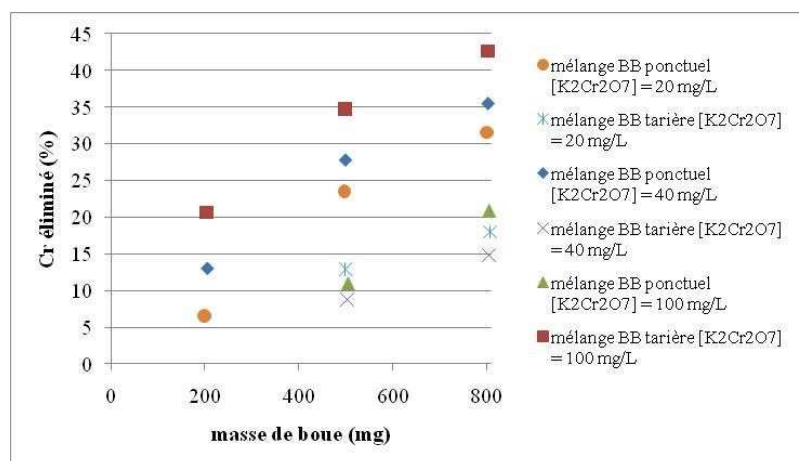


Figure 48: Elimination du Cr en fonction de sa concentration, de la masse de boue et de la méthode d'échantillonnage

Tableau 30: Taux d'abattement du chrome pour les différents échantillons en %

	$[\text{Cr}^{\text{VI}}] = 7,7 \text{ mg.L}^{-1}$			$[\text{Cr}^{\text{VI}}] = 14,4 \text{ mg.L}^{-1}$			$[\text{Cr}^{\text{VI}}] = 35,1 \text{ mg.L}^{-1}$		
masse de boues	200 mg	500 mg	800 mg	200 mg	500 mg	800 mg	200 mg	500 mg	800 mg
BB1 ponctuel	16,7	30,6	40,5	X	32,0	39,3	X	65,2	49,9
BB1 tarière	30,0	40,2	55,3	X	0,1	31,8	X	72,5	4,4
BB2 ponctuel	36,8	45,3	9,3	7,6	20,1	28,6	4,9	20,8	28,5
BB2 tarière	X	5,7	15,8	4,0	17,5	28,1	20,7	34,7	42,6
mélange ponctuel	6,5	23,5	31,5	12,9	27,7	35,4	X	11,0	20,8
mélange tarière	X	12,9	18,0	X	8,8	14,8	20,7	34,7	42,6

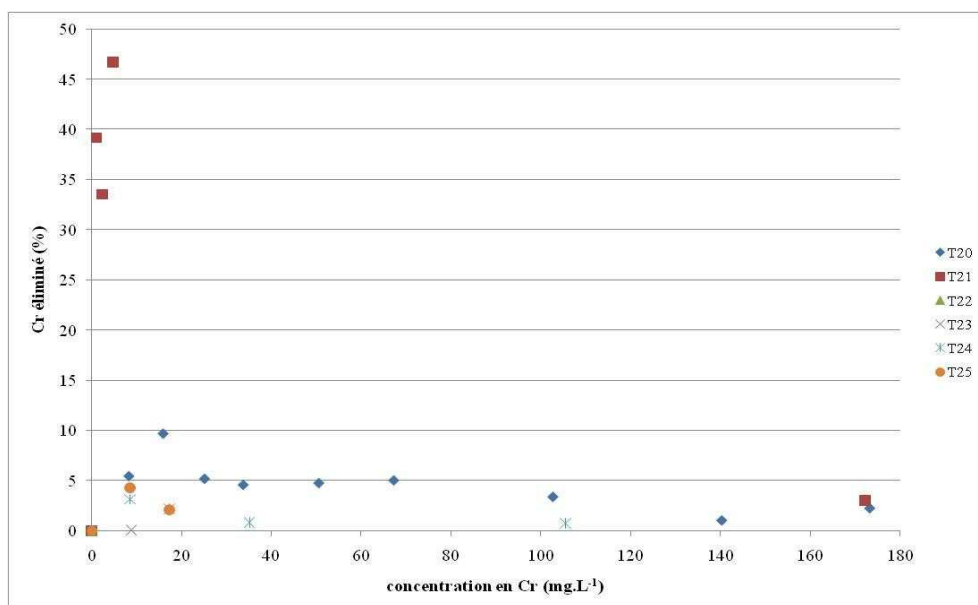
Remarque : la notation X signifie une absence de résultats

L'analyse des figures 47 à 48 et du tableau 30 permettent de dégager **un profil similaire quel que soit le big bag ou le mélange et ce, malgré les différentes concentrations initiales en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$** . En effet, de manière générale, les taux d'abattement les plus élevés sont obtenus pour les masses de boue les plus élevées quelle que soit la concentration de départ. La gamme des valeurs des taux d'abattement est comprise entre 0 et 72,5 %, cette valeur étant obtenue pour 500 mg de boue. Cependant, la majorité des rendements d'élimination maxima est obtenu pour 800 mg de boue et la majorité de ces valeurs est comprise entre 30 et 55 %. **La disparité des résultats de l'élimination du Cr** provient d'une part qu'en solution, la boue peut plus ou moins s'agglomérer ce qui entraîne une perte de surface induisant une baisse significative des taux d'abattement et, d'autre part, l'hétérogénéité chimique de la boue peut jouer un rôle prépondérant dans l'adsorption de la boue comme il s'avère être le cas pour les hydroxydes doubles lamellaires. En effet, Miyata a démontré que la composition métallique du feuillet confère aux HDL des propriétés d'adsorption plus ou moins importantes selon la nature des métaux le constituant [Miyata, 1981].

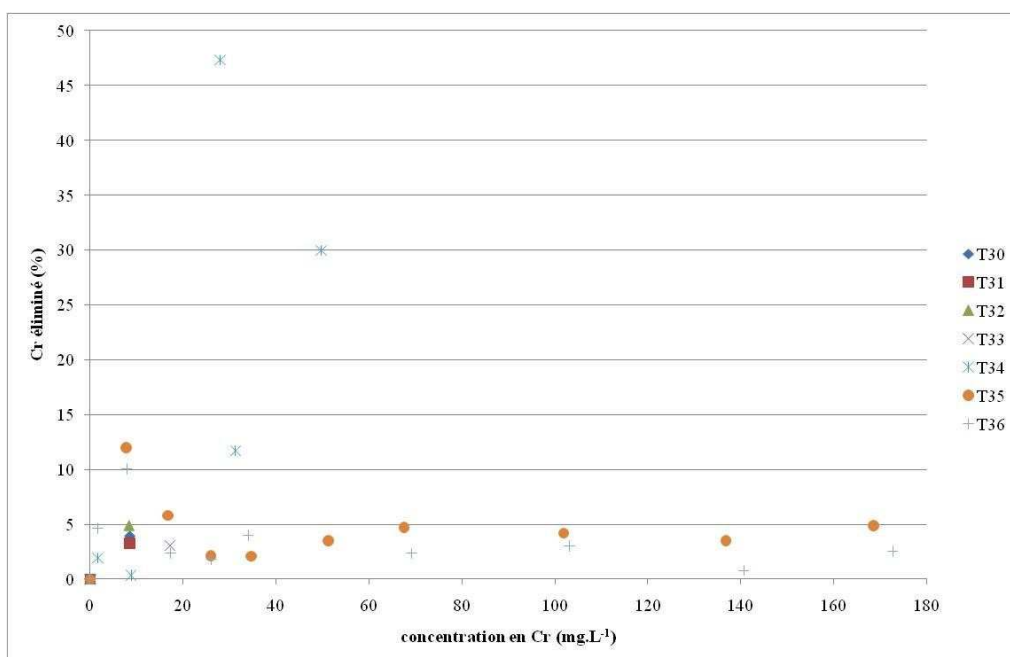
De plus, en comparant les valeurs des taux d'abattement deux à deux pour une même masse de boue et une même concentration selon le type de prise (ponctuel ou tarière), il est difficile de déterminer quelle est la meilleure façon de prélever les échantillons étant donné les valeurs de taux d'abattement. En effet, pour une même masse et pour une même concentration, si les taux d'abattement obtenus pour les échantillons pris ponctuellement et ceux pris à la tarière sont comparés deux à deux, il est possible d'observer que sur 21 comparaisons des couples de taux d'abattement, il y a 11 valeurs de ces taux qui sont supérieures pour les échantillons pris de manière ponctuelle et 10 pour les échantillons pris à la tarière. C'est-à-dire que pour 200 mg de boue du BB1. Pour une concentration de  $7,7 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , le taux d'abattement pour la prise ponctuelle est plus faible que pour la prise à la tarière. Ceci montre que les deux méthodes de prise sont équivalentes.

Finalement, selon la prise d'échantillons, pour une masse et une concentration données, les valeurs des taux d'abattement correspondant au mélange des big-bags 1 et 2 sont comprises entre les valeurs des big-bags 1 et 2 pour cette même masse et cette même concentration.

Cette expérience a été de nouveau effectuée mais sans broyage préalable de la boue et avec une masse initiale de boue de 50 mg. Les figures 49 et 50 montrent les résultats obtenus.



**Figure 49: Elimination du Cr avec échantillonnage mais sans broyage pour le Big Bag 1**



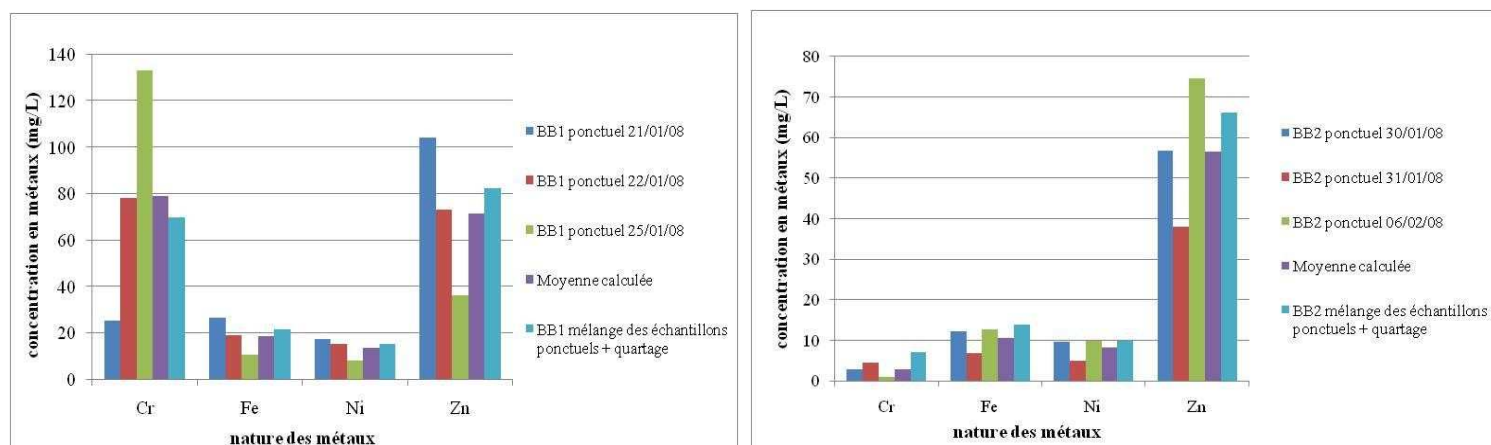
**Figure 50: Elimination du Cr avec échantillonnage mais sans broyage pour le Big bag 2**

Les figures 49 et 50 montrent que malgré l'échantillonnage, si la boue n'est pas au préalable broyée, l'élimination du Cr est très faible. En effet, le fait de ne pas broyer la boue induit une diminution de la surface de contact entre le liquide et le solide ce qui est défavorable pour une élimination par sorption. Il est donc nécessaire de broyer la boue pour que le procédé soit

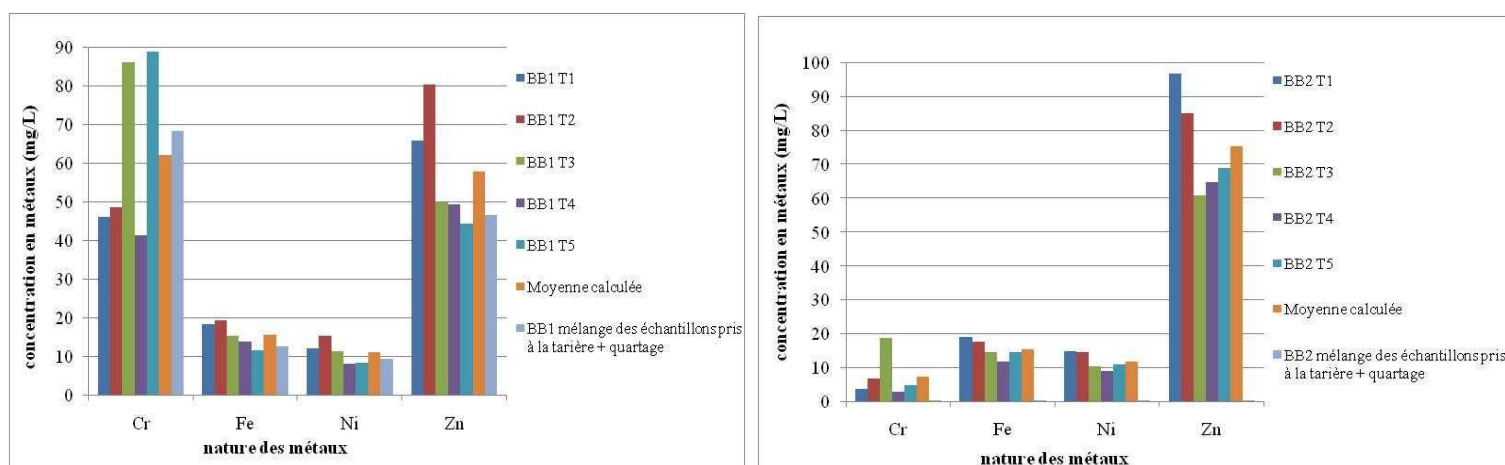
efficace et il serait impossible pour une application industrielle de se passer l'étape de broyage.

### 1.2.2) Influence de la prise de l'échantillon sur la composition des boues

La prise d'échantillons (pris ponctuellement ou à la tarière) n'ayant apparemment aucune influence sur le taux d'abattement, il est intéressant d'identifier si le mélange de tous les échantillons d'un même big bag prélevé de façon similaire et leur réduction par quartage permet d'homogénéiser correctement la composition chimique des échantillons prélevés. Ainsi, afin de déterminer la composition de chaque échantillons, 20 mg de chaque échantillon a été dissout dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 35 % en masse (50 % eau, 50 % acide) pendant 30 min puis analysées par ICP selon le protocole décrit dans la partie II. Les figures 51 à 52 présentent ces résultats.



**Figure 51: Evolution de la composition des échantillons ponctuels du big bag 1 (à gauche) et du big bag 2 (à droite) en fonction de l'étape de réduction de l'échantillon**



**Figure 52: Evolution de la composition des échantillons pris à la tarière du big bag 1 (à gauche) et du big bag 2 (à droite) en fonction de l'étape de réduction de l'échantillon**

Les figures 51 à 52 comparent la composition des prélèvements ponctuels et ceux pris à la tarière à celle d'échantillons élaborés en suivant la méthode du quartage. Les deux types de prise peuvent ne pas avoir la même influence sur la composition de l'échantillon. En effet, les échantillons **ponctuels** sont directement prélevés en sortie de filtre presse et ont une épaisseur d'environ 5 cm tandis que les échantillons extraits **à la tarière** ont une épaisseur d'environ 20 cm (un peu plus de 1 kg de boue prélevée). Cela signifie qu'à l'aide de cet outil, si plusieurs strates sont présentes dans ces 20 cm, le prélèvement contient une fraction de chacune de ces strates. Le prélèvement à la tarière est plus représentatif pour l'obtention de différentes strates tandis que le prélèvement ponctuel est, quant à lui, plus représentatif pour la composition des strates dans la largeur du big bag. Il n'est donc pas improbable que ces deux méthodes soient complémentaires pour une étude de la composition du big bag proche de la réalité.

D'après ces figures, les compositions des boues dans le big bag 1 (BB1) varient fortement dans la semaine : par exemple, entre le lundi 21 janvier 2008 et le vendredi 25 janvier 2008, la concentration du Cr est presque multipliée par sept tandis que la concentration du Zn est divisée par trois en fin de semaine. Ceci provient du fait que l'atelier de traitement de surfaces a dû augmenter sa productivité en chromage induisant ainsi une teneur plus élevée en Cr dans le big bag en fin de semaine. De plus, les variations des concentrations des autres métaux sont moins significatives. De plus, il y a aussi le fait que les bains de traitements ne sont pas tous vidangés en même temps ce qui rend difficile l'évaluation de la concentration en métaux des boues.

Les résultats obtenus avec le big bag 2 (BB2) sont du même ordre c'est-à-dire que la concentration en Zn et en Cr varie selon le jour du prélèvement. Plus encore, les big bag 1 et 2 ont une grande différence en concentration en Cr. En effet, le big bag 2 contient très peu de Cr par rapport au big bag 1.

Par contre, les résultats obtenus en mélangeant tous les échantillons (mélange + réduction = quartage) d'un même big bag prélevé de façon similaire (c'est-à-dire ponctuel ou à la tarière) sont égaux à plus ou moins 10 % à la moyenne des compositions de chaque échantillon pour un même big bag prélevé de façon similaire. Cet écart de 10 % provient du fait que la masse de boue dissoute est assez faible (environ 20 mg) qui peut, malgré le quartage, ne pas représenter la composition réelle du big bag. Cependant, cet écart de 10 % est relativement faible étant donné le nombre de paramètres que nous ne maîtrisons pas. Afin de le réduire, il

faudrait faire plus de prélèvements ponctuels et à la tarière. Il apparaît aussi que le type de prise n'a que peu d'influence sur le résultat du quartage au niveau de la composition.

## **II) Résultats expérimentaux obtenus avec les boues d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL)**

**Des tests sur boue synthétique** (hydroxyde double lamellaire) ont été menés afin d'étudier et de comparer par la suite leur capacité à éliminer le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ .

### **II.1) Résultats des synthèses en laboratoire**

250 mL de solution métallique sont additionnés à débit constant dans un réacteur contenant 250 mL d'une solution de chlorure de sodium ou de sulfate de sodium (permettant d'atteindre les rapports  $\text{SO}_4^{2-} / \text{Cl}^-$  voulu, les concentrations en sulfate et chlorure allant de 0,01 à 0,25  $\text{mol.L}^{-1}$  selon les sels métalliques utilisés pour la synthèse) et d'une solution d'acide borique  $\text{H}_3\text{BO}_3$  à 0,58 M. Le pH est maintenu constant par addition contrôlée d'une solution de soude à 2  $\text{mol.L}^{-1}$ . Le mélange est agité à l'aide d'un agitateur à pâles. Selon le plan d'expériences réalisé pour la synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires, 29 HDL ont été synthétisés. Afin de déterminer si ces expériences donnent des résultats répétables, certaines d'entre elles ont été doublées. Les rendements de précipitation de chaque métal (Zn, Ni et Al) sont présentés dans le tableau 31.



**Tableau 31: Rendements de précipitation des synthèses de HDL**

pH	Synthèse n°	Zn (%)	Ni (%)	Al (%)	Synthèse n°	Zn (%)	Ni (%)	Al (%)
6,5	1	99,96	98,85	99,98	17	98,24	95,01	99,99
	7	96,57	90,36	99,99	<b>17</b>	<b>98,91</b>	<b>96,09</b>	<b>99,99</b>
	<b>7</b>	<b>99,39</b>	<b>98,16</b>	<b>99,99</b>	19	99,99	99,99	99,91
	9	99,84	99,49	99,99	20	98,89	93,32	99,89
	10	98,67	93,22	99,99	<b>20</b>	<b>99,00</b>	<b>93,16</b>	<b>99,99</b>
	<b>10</b>	<b>99,79</b>	<b>96,92</b>	<b>99,99</b>	21	99,84	99,06	99,07
	11	99,86	98,23	99,99	23	98,97	91,82	99,95
	12	99,49	95,92	99,93	24	99,99	99,99	99,99
	14	99,24	93,89	99,99	26	99,99	99,99	99,99
	15	94,38	91,49	99,99	<b>26</b>	<b>98,23</b>	<b>99,99</b>	<b>99,99</b>
	16	99,46	98,83	99,99	28	99,72	97,30	99,99
	<b>16</b>	<b>99,58</b>	<b>98,20</b>	<b>99,99</b>				
9	2	99,99	99,99	99,57	8	99,99	99,99	99,91
	<b>2</b>	<b>99,99</b>	<b>99,99</b>	<b>99,86</b>	13	99,99	99,99	99,99
	3	99,99	99,98	99,90	18	99,47	98,59	99,99
	<b>3</b>	<b>99,99</b>	<b>99,99</b>	<b>99,99</b>	22	99,99	99,99	99,99
	4	99,99	99,99	99,99	25	99,99	99,99	99,99
	5	99,99	99,99	99,87	27	99,99	99,99	99,99
	6	99,99	99,99	99,37	29	99,97	99,97	99,82

Le tableau 31 présente tout d'abord de très bons résultats de précipitation pour l'ensemble des synthèses.

Les expériences écrites en rouge représentent les doublons effectués permettant d'étudier la répétabilité. Sur les 8 doublons réalisés, 7 présentent des résultats très similaires. Seul le doublon de l'expérience 7 présente une amélioration quant à la précipitation du nickel. Donc, dans l'ensemble, les expériences réalisées sont obtenues avec de très bons rendements de précipitation et avec une bonne répétabilité. Il semblerait à la vue des résultats de précipitation que le pH soit le facteur limitant. En effet, toutes les synthèses présentant une moins bonne précipitation (notamment celle du nickel) c'est-à-dire en dessous de 95% ont toutes été effectuées à pH 6,5. Hormis ce facteur évident, il est difficile de déterminer quel(s) paramètre(s) est (sont) déterminant(s) dans la définition de la structure des HDL.

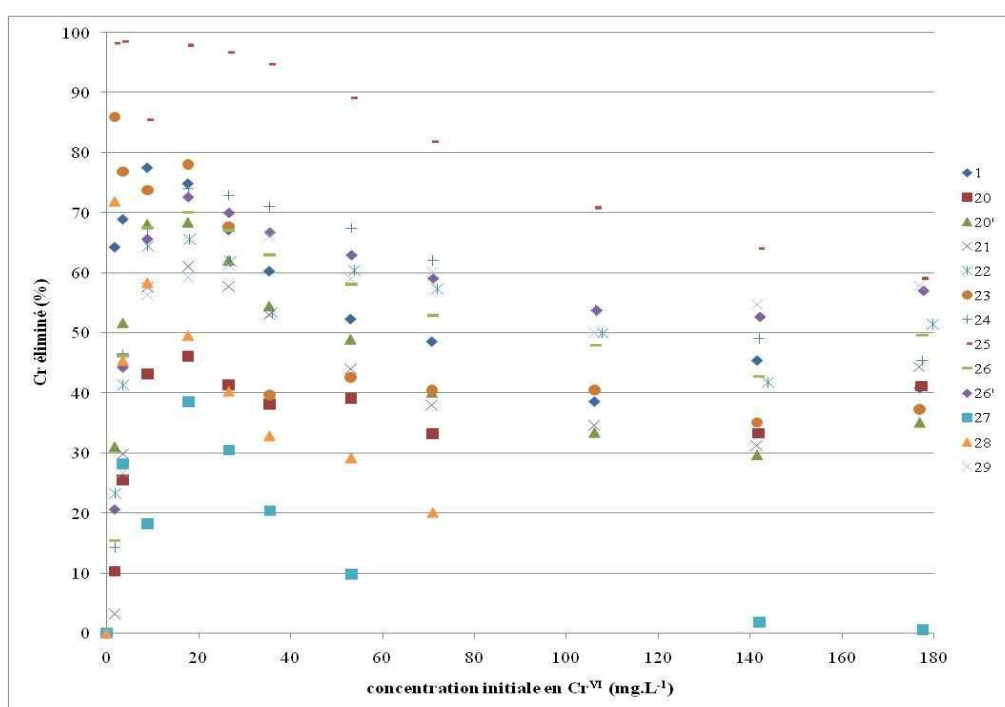
Pour permettre de déterminer l'anion inséré dans l'interfeuillet, des expériences d'adsorption et de lixiviation ont été réalisées afin de déterminer les capacités de sorption. **Ces expériences permettront de dire quel est l'hydroxyde double lamellaire ayant la meilleure capacité d'adsorption ; il sera ainsi possible de connaître quels sont les paramètres expérimentaux ayant un impact prépondérant sur la capacité de sorption des HDL.**

## II.2) Adsorption et Lixiviation

### II.2.1) Adsorption sur des HDL synthétisés

#### *II.2.1.1) Elimination du $\text{Cr}^{\text{VI}}$ par les HDL synthétisés*

50 mg de chaque hydroxyde double lamellaire produit ont été mis en suspension dans 25 mL de solution de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  à différentes concentrations (de 0 à 180  $\text{mg.L}^{-1}$ ) et agités pendant 2 h à 600  $\text{tr.min}^{-1}$ . Les résultats sont présentés graphiquement de telle sorte qu'ils montrent les résultats obtenus par famille de HDL ( $\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_{0,5}$  ;  $\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,5}$  ;  $\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_{0,4}$  et  $\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,4}$ ) (figures 53 à 56). Les valeurs de la durée (2 h) et la vitesse d'agitation (600  $\text{tr.min}^{-1}$ ) sont identiques à celles prises pour les expériences sur les boues afin de faire un comparatif final des résultats obtenus avec les boues et avec les HDL.



**Figure 53: Taux d'élimination du Cr pour les HDL à base  $\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_{0,5}$**

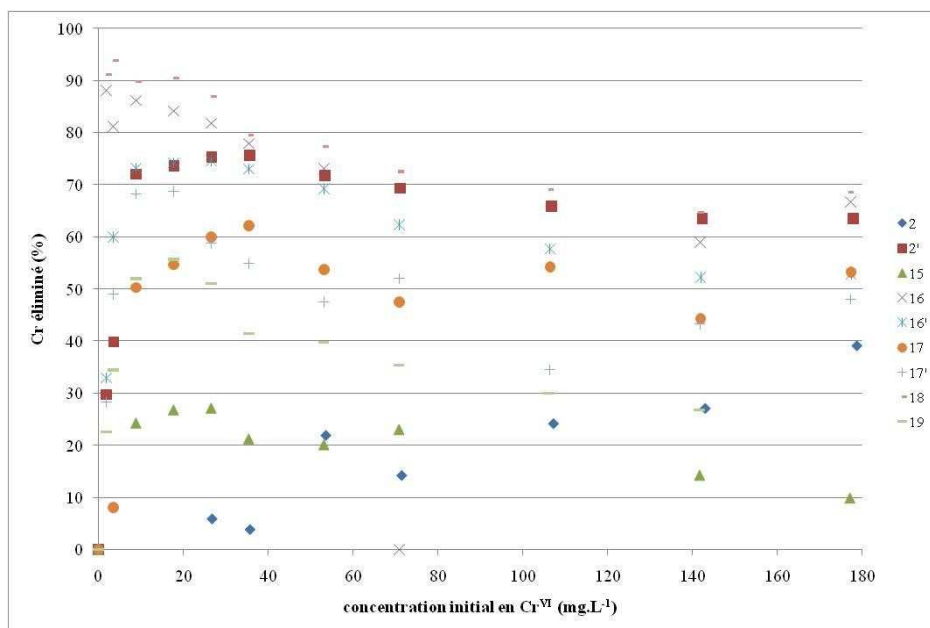


Figure 54: Taux d'élimination du Cr pour les HDL à base  $\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,5}$

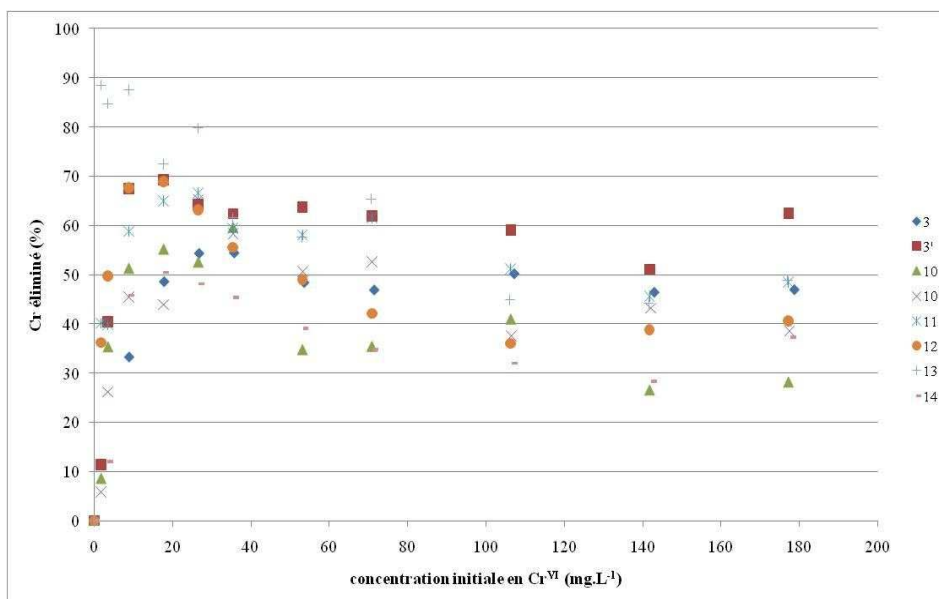
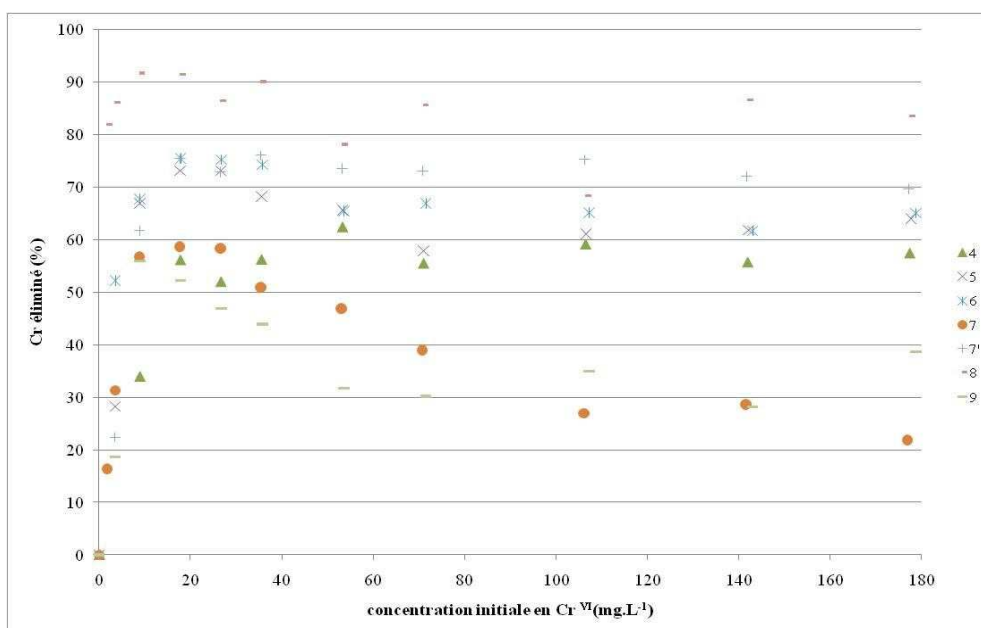


Figure 55: Taux d'élimination du Cr pour les HDL à base  $\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_{0,4}$



**Figure 56: Taux d'élimination du Cr pour les HDL à base  $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,4}$**

*Remarque : Etant donné les très bons taux de précipitation présentés précédemment, les compositions métalliques des HDL sont considérées identiques à celles choisies théoriquement.*

Les figures 53 à 56 montrent que tous les taux d'élimination du  $Cr^{VI}$  pour chaque hydroxyde double lamellaires varient de façon similaire. En effet, pour les faibles concentrations en  $Cr^{VI}$  (inférieure à  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ), le taux d'adsorption croît jusqu'à une valeur maximale d'élimination. A partir de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ , la valeur du taux d'adsorption décroît légèrement jusqu'à atteindre un palier pour les fortes concentrations en  $Cr^{VI}$ .

Il est assez facile d'observer que la majorité des valeurs des taux d'élimination pour les fortes concentrations sont compris :

- entre 35 et 60 % pour les HDL à base  $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,5}$  ;
- entre 40 et 70 % pour les HDL à base  $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,5}$  ;
- entre 30 et 60 % pour les HDL à base  $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,4}$  et
- entre 50 et 80 % pour les HDL à base  $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,4}$

En examinant de plus près ces résultats globaux, il est possible de constater que les HDL à base  $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,5}$  et à base  $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,4}$  donne de meilleurs taux d'adsorption du  $Cr^{VI}$  que les HDL à base  $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,5}$  et à base  $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,4}$ . Le point commun entre les deux types d'HDL ayant le meilleur taux d'élimination est d'avoir une forte concentration en Zn par

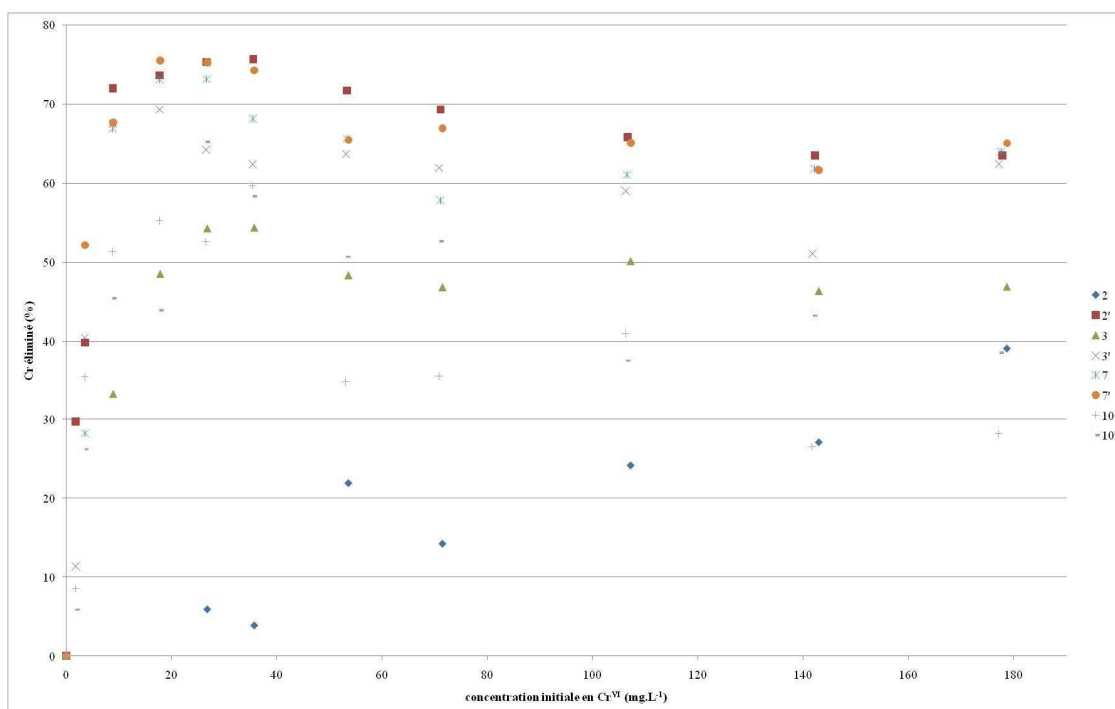
rapport à celle du Ni. Ce résultat est différent de celui prédit par la classification de Miyata décrit dans la partie 1 de ce mémoire. Cependant, l'affirmation de Miyata (1983) repose sur le fait qu'il est nécessaire de considérer l'anion inséré dans l'interfeuille. Etant donné que notre milieu de synthèse contient quatre anions différents (des chlorures, des sulfates, des borates et des carbonates) ayant pu s'insérer dans nos matrices HDL, il n'est pas pertinent d'affirmer que la composition en zinc influence plus le taux d'élimination que la composition du nickel. Il convient de remarquer que les différences majeures concernant la concentration en carbonates proviendrait plus du débit que du temps de mûrissement car la différence de la durée de synthèse entre les deux débits est d'environ 12 h. Donc deux synthèses ayant le même temps de mûrissement verraient leur temps d'exposition aux carbonates plus ou moins augmenté.

L'autre différence entre les HDL à base  $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,5}$  et à base  $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,4}$  est la composition en Al. Cependant, la différence de composition entre ces deux matrices est assez faible ce qui rend difficile de voir l'influence de la composition de l'Al sur l'élimination. Pour cela, il faudrait travailler avec des HDL ayant une composition plus faible en aluminium. Néanmoins, en théorie, le taux de sorption devrait diminuer avec des HDL moins riches en Al car l'aluminium permet de charger positivement les feuillets. Plus l'HDL est riche en Al, plus la charge positive des feuillets est importante et donc plus le taux d'élimination de  $Cr^{VI}$  le serait aussi.

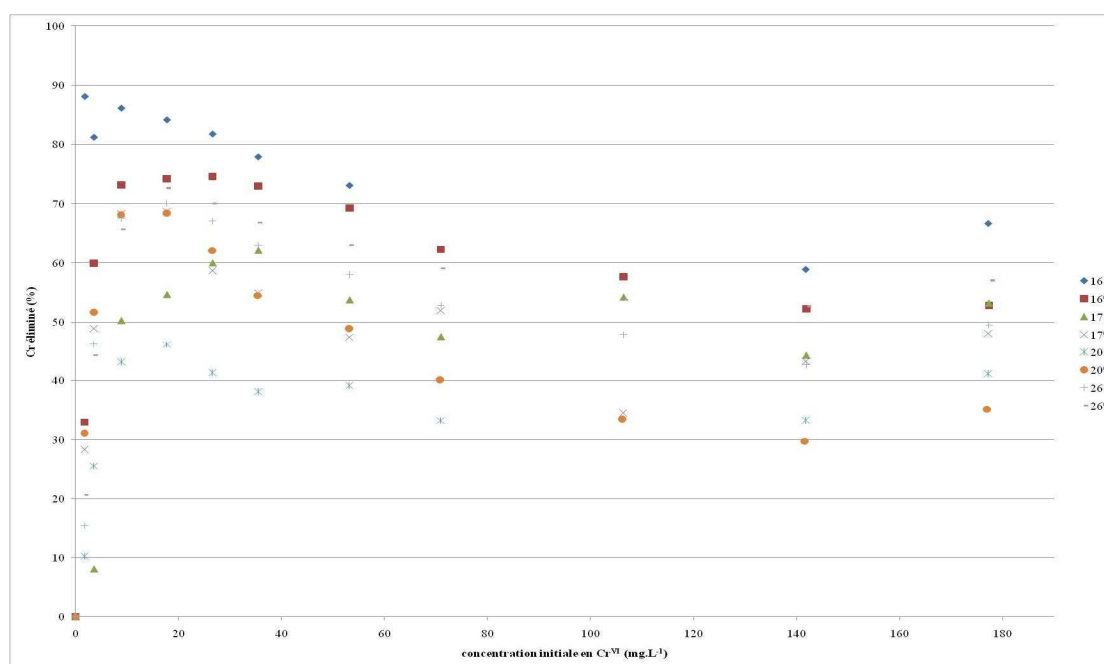
Par ailleurs, à faibles concentrations en polluant, l'élimination est plus disparate et ce taux varie de 10 à plus de 95 %. Seules quelques HDL atteignent et dépassent les 80 % d'adsorption (8, 13, 16, 18, 23, 25). Cependant, seule l'HDL n°8 (à base  $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,4}$ ) présente des résultats quasi constants et supérieurs à 80 % à toutes les concentrations.

#### *II.2.1.2) Répétabilité des propriétés d'adsorption du $Cr^{VI}$ par les HDL synthétisés*

Afin de déterminer la répétabilité des caractéristiques des HDL pour des conditions expérimentales similaires, 8 HDL représentant les quatre matrices ont été doublées en vue de les tester et de comparer leur capacité d'adsorption. Les figures 57 et 58 illustrent ces résultats.



**Figure 57: Répétabilité des propriétés d'adsorption du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  pour les HDL n° 2, 3, 7 et 10**



**Figure 58: Répétabilité des propriétés d'adsorption du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  pour les HDL n° 16, 17, 20 et 26**

Les figures 57 et 58 permettent de comparer les différences entre les capacités d'adsorption des doublons de certains HDL.

La figure 60 montre que l'HDL n°2 et 2 ne donne pas les mêmes rendements d'élimination en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , l'HDL n°2 ne parvient au mieux qu'à éliminer 40 % du polluant tandis que son homologue 1 élimine à plus de 75% au mieux et à 60 % en moyenne pour les fortes concentrations. Les HDL n°7 et 7, 17 et 17, 26 et 26 donnent un écart dans les résultats inférieurs à 10 % et peuvent être donc considérés comme reproductibles. Les HDL n°3 et 3 et 16 et 16 présentent respectivement un écart de 20 et de plus 10 %. L'HDL n°20 et 20 quant à elles montrent des différences de l'ordre de 20 % pour les faibles concentrations en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  et donnent des résultats reproductibles pour les fortes concentrations en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Seulement, 3 HDL sur 8 produisent des résultats reproductibles. Il est donc difficile de s'exprimer sur la répétabilité des expériences de synthèses aux vues de ce comparatif de résultats. Il serait nécessaire d'effectuer de nouveaux tests d'adsorption permettant de conclure sur ce sujet.

### II.2.2) Lixiviation

Lors de l'étape d'adsorption, 500 mg d'HDL ont été mis en suspension dans 25 mL d'une solution de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  de 35,14  $\text{mg.L}^{-1}$ . Le mélange est ensuite filtré. Une fois sec, l'HDL est mise en suspension dans 25 ml d'eau déminéralisée et placée sous agitation pendant 8 heures à 600  $\text{tr.min}^{-1}$ . Le mélange est une nouvelle fois filtré sous vide et la phase aqueuse est analysée par ICP. Le tableau 32 présente les résultats obtenus lors de l'étape d'adsorption et lors de l'étape de lixiviation.

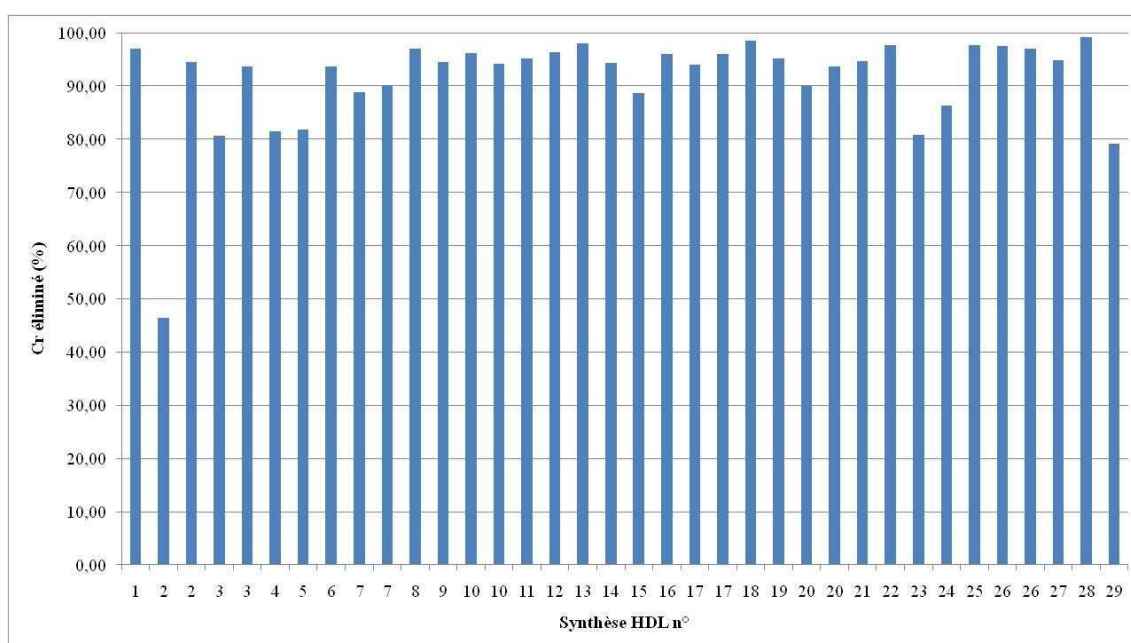
**Tableau 32: Résultats d'adsorption et de désorption sur HDL**

HDL n°	Adsorption (%)	Lixiviation (%)	HDL n°	Adsorption (%)	Lixiviation (%)
1	97,1	3,7	15	88,6	1,2
2	46,5	5,1	16'	96,1	0,5
<b>2'</b>	<b>94,5</b>	<b>0,1</b>	17	96,1	0,3
3	80,6	2,9	<b>17'</b>	<b>94,0</b>	<b>0,5</b>
<b>3'</b>	<b>93,6</b>	<b>0,1</b>	18	98,5	0,2
4	81,5	0,4	19	95,1	1,6
5	81,8	0,1	20	90,0	0,7
6	93,7	1,6	<b>20'</b>	<b>93,7</b>	<b>0,6</b>
7	88,9	1,6	21	94,7	0,4
<b>7'</b>	<b>90,1</b>	<b>0,8</b>	22	97,6	0,3
8	97,0	0,1	23	80,9	9,1
9	94,5	0,6	24	86,3	0,2
10	96,2	0,6	25	97,7	0,2
<b>10'</b>	<b>94,1</b>	<b>0,5</b>	26	97,5	0,8
11	95,2	0,6	<b>26'</b>	<b>97,1</b>	<b>3,0</b>
12	96,4	0,5	27	94,9	0,3
13	98,0	1,0	28	99,2	3,0
14	94,3	1,0	29	79,2	10,4

Remarque : les résultats concernant l'HDL n°16 sont manquants. En effet, ces échantillons ont été perdus lors de leur transport à l'ICP. Les taux de lixiviations sont par rapport au  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  adsorbé au préalable.

Les figures 59 et 60 illustrent l'intégralité de ces résultats.

Les figures 61 à 64 les présentent selon la composition métallique du feuillet.

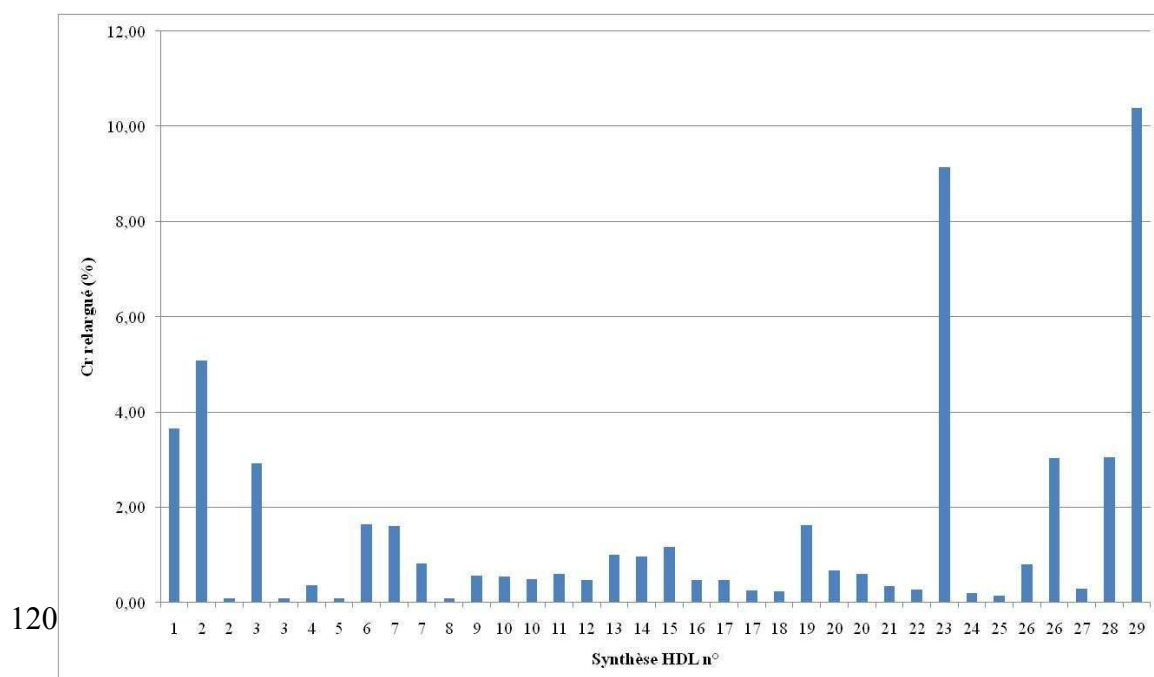


**Figure 59: Adsorption du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  pour 500 mg d'HDL**



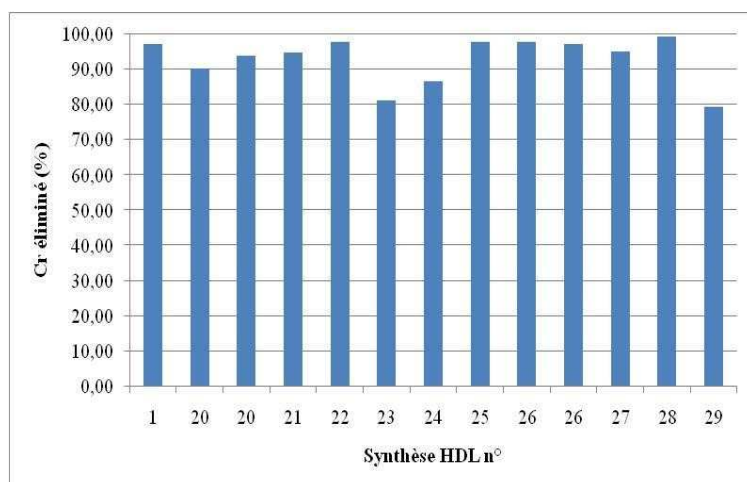
La figure 59 montre que l'adsorption générale pour 500 mg d'HDL et pour une concentration de 35,14 mg.L<sup>-1</sup> de Cr<sup>VI</sup> est d'au minimum de 80 % exception faite de l'HDL n°2. En effet, il a été remarqué auparavant que l'HDL n°2 élimine moins bien le Cr<sup>VI</sup> (seulement 46 %) que son doublon (environ 94 %). Cette différence vient du fait que les diffractogrammes de ces composés ne présente pas la même signature ce qui signifie que l'anion inséré entre les feuillets de ces composés est différent. Il est à noter que 27 HDL sur 36 atteignent des taux d'élimination du Cr<sup>VI</sup> de plus de 90 %. Contrairement à la série précédente d'expériences utilisant 50 mg, cette série permet d'obtenir de très bons résultats d'élimination à cette concentration qui sont loin d'être aussi disparate que la série précédente. En illustrant tous les résultats obtenus sur ces HDL, cette figure permet de mettre en exergue 7 HDL (2, 3, 4, 5, 23, 24, 29) adsorbant moins bien que les autres. Cependant, les taux d'adsorption obtenus sont d'une manière générale très bons. Enfin, l'augmentation de la masse d'HDL de 50 mg à 500 mg permet d'améliorer grandement les taux d'élimination tout comme cela a été le cas pour la série d'expérience sur les boues. Il semblerait donc que la masse est le paramètre prépondérant pour une bonne élimination du Cr<sup>VI</sup> quel que soit le composé utilisé comme adsorbant.

Le tableau 32 et la figure 59 montrent aussi la reproductibilité des expériences pour un même HDL. Sur les 7 doublons restants, il est possible de remarquer que 5 HDL et leur doublon sur 7 donnent des résultats avec une bonne répétabilité (moins de 5 % d'écart pour ces 5 couples d'HDL). L'HDL n°2 élimine deux fois plus que son homologue tandis que l'HDL n°3 et 3 donnent des résultats avec un écart de plus de 10 %. Il est donc possible de conclure que les 5 HDL représentent plus de 70 % de reproductibilité. Ces expériences sont moyennement reproductibles.

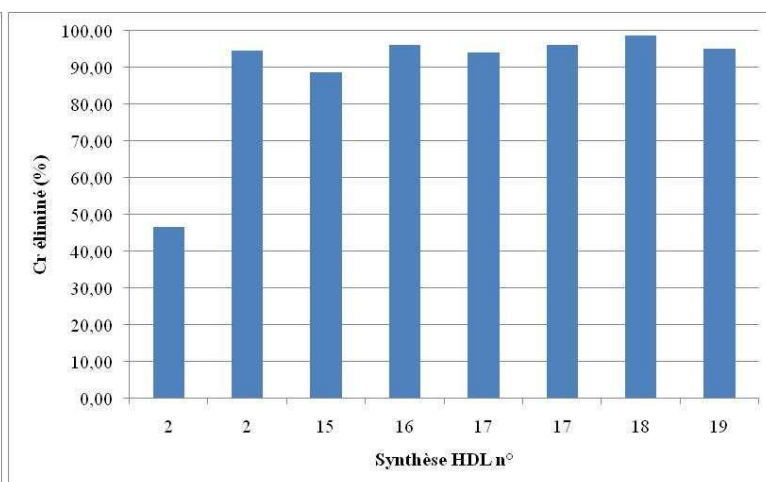


**Figure 60: Lixiviation du Cr par les HDL**

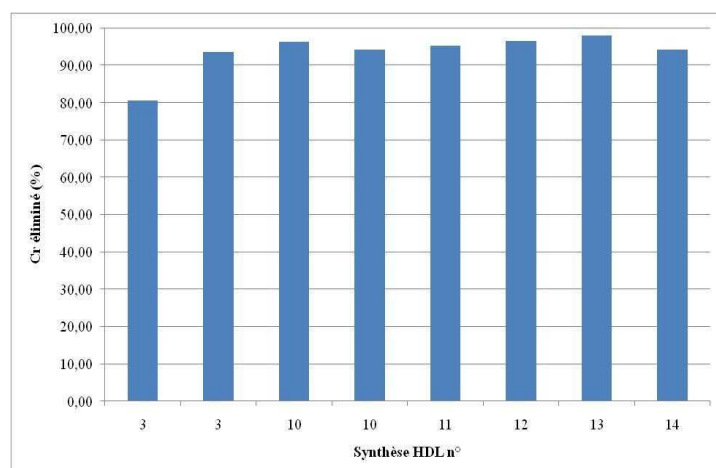
La figure 60 présente les résultats de lixiviation du Cr obtenus après l'étape d'adsorption décrite auparavant. Les taux de lixiviation varient de 0 % à environ 10 % maximum. Sur les 36 HDL, seulement 7 HDL relarguent plus de 2% du Cr adsorbé. Sur ces 7 HDL, uniquement 3 HDL relarguent plus de 4 %. De manière générale, les taux de lixiviation du Cr<sup>VI</sup> reste très peu important. Il s'avère donc que dans ses conditions expérimentales, le captage du Cr<sup>VI</sup> se révèle très peu réversible. Cependant, cette étape de lixiviation n'est pas forcément répétable. En effet, seuls trois couples d'HDL sur sept (10, 17 et 20) donnent des résultats similaires.



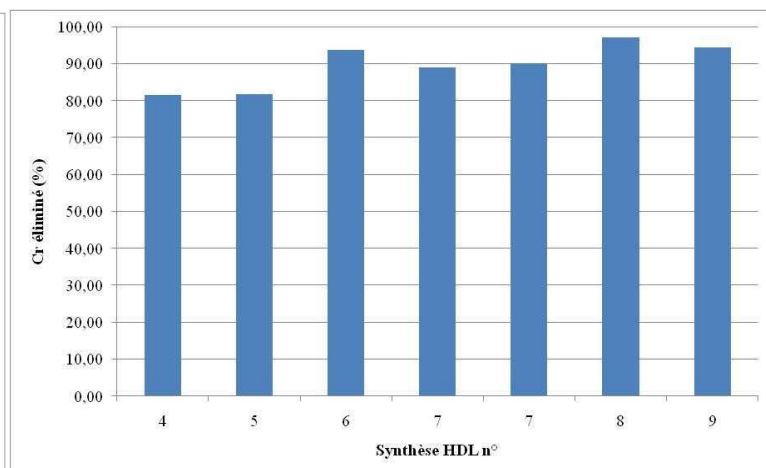
**Figure 61: Taux d'élimination du Cr pour les HDL à base  $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,5}$**



**Figure 62: Taux d'élimination du Cr pour les HDL à base  $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,5}$**



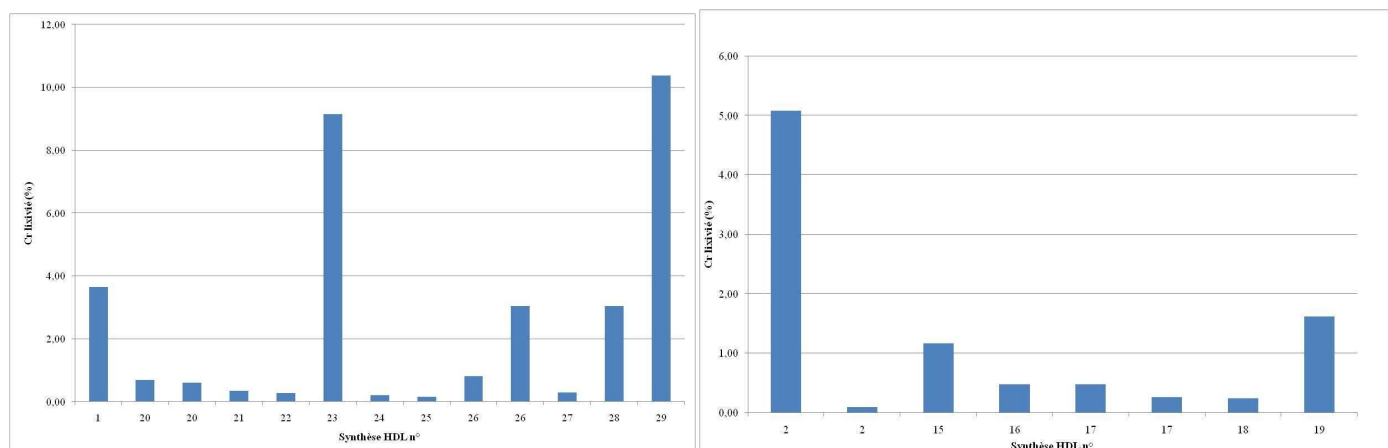
**Figure 63: Taux d'élimination du Cr pour les HDL à base  $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,4}$**



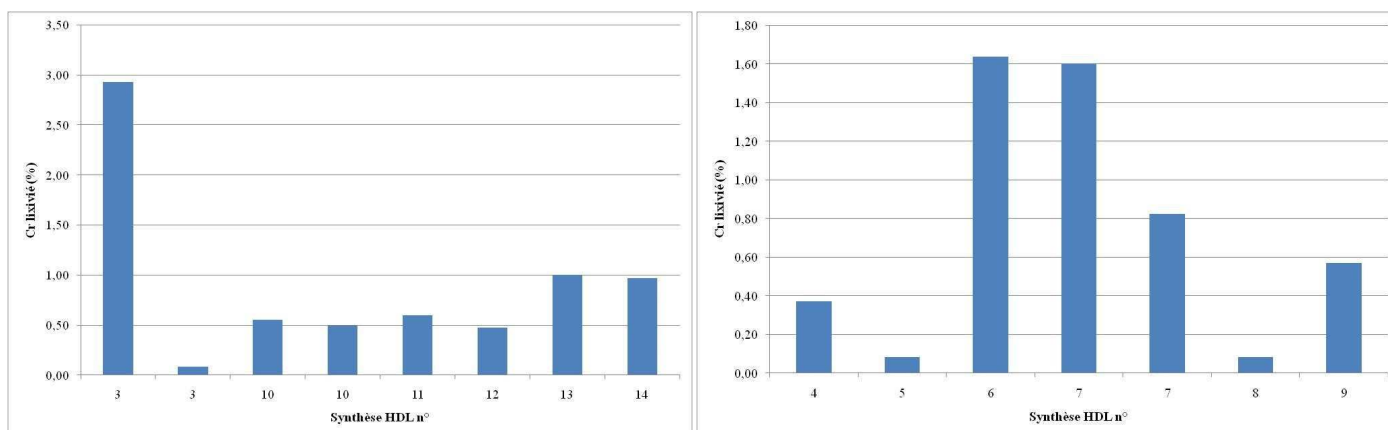
**Figure 64: Taux d'élimination du Cr pour les HDL à base  $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,4}$**

Les figures 61 à 64 présentent ces mêmes résultats mais selon les compositions métalliques des feuillet. Les HDL  $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,5}$ ,  $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,5}$ ,  $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,4}$  et  $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,4}$  donnent respectivement des taux moyens d'élimination de 93 %, de 89 %, de 90 % et de 94 %. Pour

les HDL  $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,5}$ , si l'HDL n°2 n'est pas prise en compte, ce taux moyen d'élimination s'élève à environ 95 %. Ces résultats montrent que, pour une masse de 500 mg d'HDL, les taux d'élimination sont équivalents quelque soit la composition métallique du feuillet des HDL. Contrairement à la série d'expérience utilisant 50 mg d'HDL, il est difficile de déterminer quelle est la meilleure matrice piègeuse de  $Cr^{VI}$ .



**Figure 65: Taux de lixiviation du Cr pour les HDL à base  $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,5}$  (à gauche) et à base  $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,5}$  (à droite)**



**Figure 66: Taux de lixiviation du Cr pour les HDL à base  $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,4}$  (à gauche) et à base  $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,4}$  (à droite)**

Les figures 65 à 66 illustrent les mêmes résultats que la figure 60 mais en les scindant par famille de HDL. Les taux moyens de relargage obtenus sont 2,5 % ; 1,2 % ; 0,9 % et 0,7 % respectivement pour les HDL  $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,5}$ ,  $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,5}$ ,  $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,4}$  et  $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,4}$ . Il est difficile de déterminer la famille d'HDL lixiviant le plus car ces taux de lixiviation sont très faibles et similaires pour la plupart des HDL, toute famille confondue et d'autre part car pour une même famille de HDL, ces taux de relargage sont irréguliers. La conclusion la plus évidente est que le taux de lixiviation n'est pas dépendant de l'HDL lui-même mais de la

composition de la solution lixivante. Il se pourrait qu'utiliser une solution de carbonate comme solution lixivante permettrait de relarguer une plus grande partie du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  piégé étant donné l'affinité importante des HDL avec les ions carbonates [Miyata, 1981 ; Wang, 2006].

Il a été montré que les HDL ont d'assez bonnes capacités d'adsorption que la boue industrielle brute (environ de 95 %) mais une capacité à désorber nettement moins importante (environ 10 %) que la boue (environ 50 %). Après avoir exposé les résultats concernant les boues ainsi que ceux obtenus avec les hydroxydes doubles lamellaires, il est maintenant nécessaire de les comparer afin de comprendre au mieux les phénomènes mis en jeu lors de ces différentes séries d'expériences.

### **III) Comparaison et discussion des résultats obtenus sur les boues et sur les HDL**

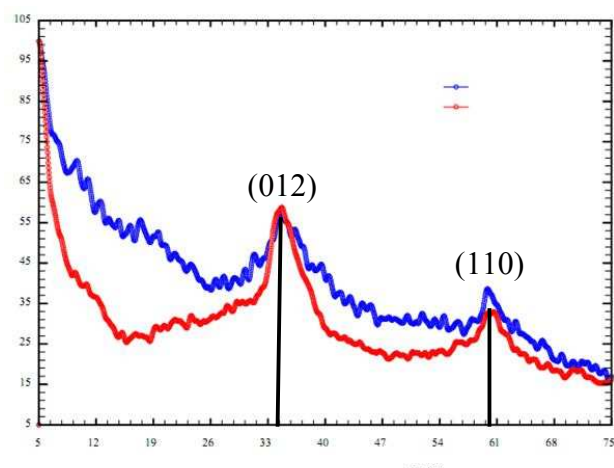
Afin de comprendre au mieux les résultats obtenus, les boues et les hydroxydes doubles lamellaires sont comparés en terme :

- de structure,
- de capacité de sorption,
- de capacité de lixiviation.

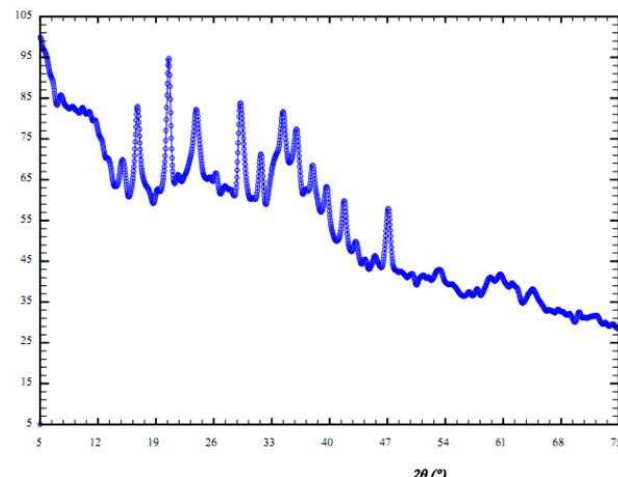
#### **III.1) En terme de structure**

Afin d'essayer de comprendre les différences d'élimination observées lors des expériences menées sur des boues industrielles (S et V1) et sur des boues synthétiques « parfaites » (hydroxydes doubles lamellaires), il est nécessaire de travailler sur leur structure. Les boues industrielles sont analysées par diffraction des rayons X sur un diffractomètre SIEMENS D5000 équipé d'une anticathode de cuivre. De part leur complexité chimique (due à la formulation des bains de traitement), les boues n'ont ni été étudiées par infra rouge et ni par ATG car le nombre de composés non connus constituant les bains est trop important et la connaissance de ces derniers n'a que peu d'intérêt pour notre cas d'étude. Les HDL, quant à eux, ont été analysés par diffraction des rayons X et par analyse thermogravimétrique sur un

appareil METLER-TOLEDO. Les diffractogrammes des boues et les diffractogrammes typiques des HDL sont présentés par les figures 67 à 71.



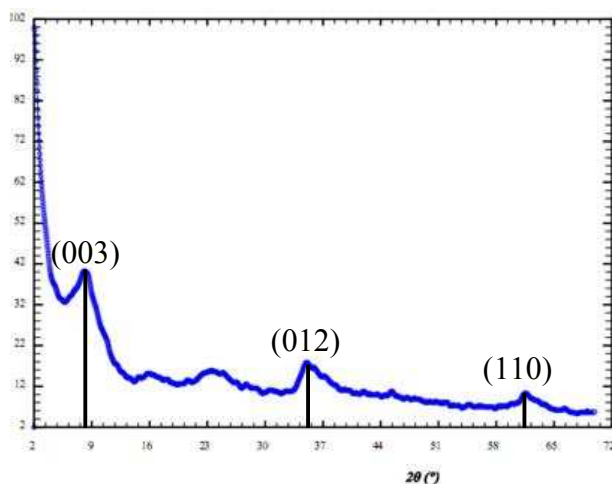
**Figure 67: Diffractogrammes des boues S**



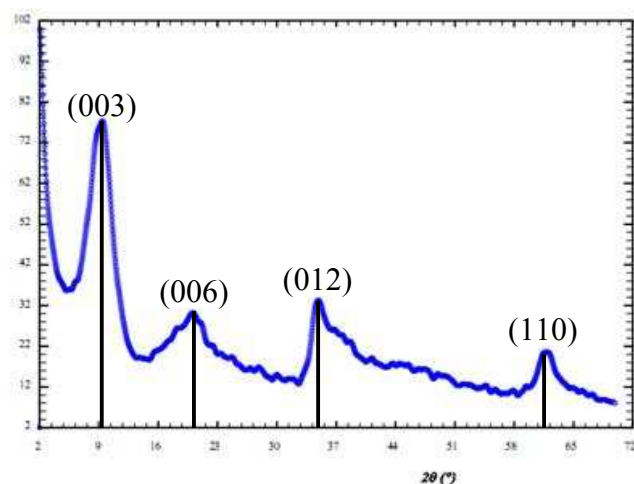
**Figure 68: Diffractogramme de la boue V1**

Les figures 67 et 68 présentent les diffractogrammes des boues industrielles utilisées lors des expériences d'adsorption et de lixiviation. La différence majeure entre ces deux types de boues est la cristallinité de celles-ci. En effet, les boues S sont des boues très amorphes contrairement à la boue V1.

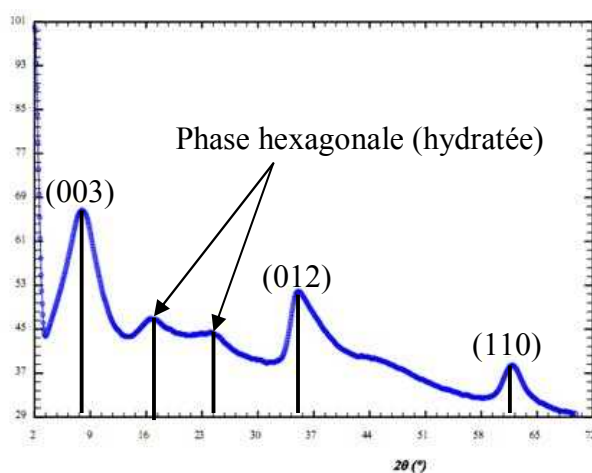
La figure 67 montre l'évolution des caractéristiques structurales de la boue S à différents moments de production. En effet, deux prélèvements de boue ont été fait à 6 mois d'intervalles afin d'observer si la structure de la boue évolue au cours de sa production. Il apparaît sur cette figure que la boue est très amorphe même si la courbe rouge a des pics de diffraction légèrement mieux défini que la courbe bleue. Cependant, cette boue présente uniquement deux pics de diffraction ce qui rend impossible une analyse structurale plus poussée. Si nous voulons révéler les différentes phases constituant ces échantillons, il serait nécessaire par exemple de les chauffer à haute température afin de faire apparaître les phases oxydées des composés. Une étude structurale poussée de la boue n'a que peu d'intérêt car la composition chimique évolue selon la production de l'entreprise.



**Figure 69: Diffractogramme A d'HDL**

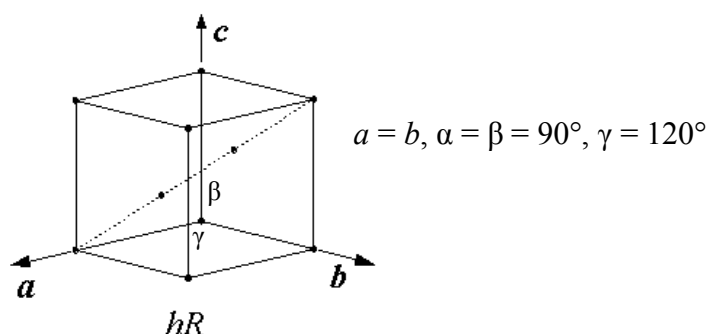


**Figure 70: Diffractogramme B d'HDL**



**Figure 71: Diffractogramme C d'HDL**

Les figures 69 à 71 montrent les diffractogrammes typiques des HDL synthétisés. En effet, le diffractogramme A correspond aux HDL n° 5, 9, 18, 21, 22, 25, 27, 28 ; le B aux HDL n° 1, 3, 7, 8, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 19, 20, 23, 24, 26 et le C aux HDL n° 2, 4, 6, 10, 13, 29. Il apparaît ici que les HDL sont peu cristallisés. En effet, les diffractogrammes présentent au mieux cinq pics plus ou moins intenses. Sur ces trois figures, seuls trois pics sont présents dans chacun des diffractogrammes. Ces pics sont positionnés à environ 9°, 36° et 61° en  $2\theta$ . Ils correspondent respectivement aux distances  $d_{003}$ ,  $d_{012}$  et  $d_{110}$ , le premier pic étant le plus intense et le dernier le moins intense. Cette signature est typique des phases HDL étudiées [Rives, 2001]. Ces HDL sont de symétrie rhomboédrique. La figure 72 présente une illustration d'un système rhomboédrique.



**Figure 72: illustration d'un système rhomboédrique**

La raie (110), située au voisinage de  $60^\circ$  en  $2\theta$ , permet de déterminer la distance métal-métal et donc le paramètre de maille « a » :  $a = d_{110} * 2$ . L'évolution de ce paramètre est fonction du rayon ionique du métal trivalent ( $r_{Al} = 0,51 \text{ \AA}$ ). La distance  $d_{003}$  permet de déterminer la distance « d » et aussi le paramètre « c ». En effet le paramètre « c » est approximativement égal à trois fois la distance « d » (*voir partie I chapitre IV*). Les tableaux 33 à 40 présentent les caractéristiques structurales approchées des HDL synthétisés selon la matrice synthétisée avec le contre-anion ayant le plus de probabilité à entrer dans la composition de l'HDL (anion neutralisant la charge positive du feuillet).

**Tableau 33: Paramètres de maille pour les HDL à base  $Zn_{0.2}Ni_{0.8}Al_{0.5}$  avec chlorure**

HDL	d (Å)	c (Å)	a (Å)
<b>1</b>	9,7	27,6	3,01
<b>20</b>	9,5	27,3	3,01
<b>20'</b>	9,8	29,3	3,01
<b>21</b>	10,6	31,7	3,01
<b>22</b>	10,7	32,0	3,00
<b>24</b>	9,5	27,5	3,00
<b>25</b>	10,8	32,5	3,01
<b>27</b>	10,7	32,1	3,00

distances moyennes :

$$d = 10,2 \pm 0,6 \text{ \AA}$$

$$c = 30,0 \pm 2,3 \text{ \AA}$$

$$a = 3,01 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

**Tableau 34: Paramètres de maille pour les HDL à base  $Zn_{0.8}Ni_{0.2}Al_{0.5}$  avec chlorure**

HDL	d (Å)	c (Å)	a (Å)
<b>15</b>	9,3	27,1	3,03
<b>16</b>	9,0	26,7	3,04
<b>16'</b>	9,1	26,6	3,04
<b>17</b>	9,5	27,4	3,03
<b>17'</b>	9,6	27,5	3,01
<b>18</b>	10,5	31,7	3,03

distances moyennes :

$$d = 9,5 \pm 0,5 \text{ \AA}$$

$$c = 27,8 \pm 1,9 \text{ \AA}$$

$$a = 3,03 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

		<b>Tableau 35: Paramètres de maille pour les HDL à base Zn<sub>0,2</sub>Ni<sub>0,8</sub>Al<sub>0,4</sub> avec chlorure</b>			
distances moyennes :					
d = 9,8 ± 0,7 Å		HDL	d (Å)	c (Å)	a (Å)
		10'	10,2	30,7	3,04
c = 28,8 ± 2,4 Å		11	9,1	26,7	3,01
		12	9,6	27,5	3,02
a = 3,02 ± 0,01 Å		13	10,7	31,9	3,01
		14'	9,2	27,0	3,02

distances moyennes

$$d = 9,9 \pm 1,0 \text{ \AA}$$

$$c = 29,3 \pm 3,4 \text{ \AA}$$

$$a = 3,04 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

**Tableau 36: Paramètres de maille pour les HDL à base  $\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,4}$  avec chlorure**

HDL	d (Å)	c (Å)	a (Å)
8	10,6	31,7	3,04
9	9,2	26,9	3,04

distances moyennes :

$$d = 10,7 \pm 0,4 \text{ \AA}$$

$$c = 30,5 \pm 1,8 \text{ \AA}$$

$$a = 3,02 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

**Tableau 37: Paramètres de maille pour les HDL à base  $\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,5}$  avec sulfate**

HDL	d (Å)	c (Å)	a (Å)
2	11,1	32,5	3,02
2'	10,3	29,7	3,00
19	10,7	29,2	3,03

**Tableau 38: Paramètres de maille pour les HDL à base  $\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,4}$  avec sulfate**

distances moyennes :

$$d = 10,1 \pm 1,1 \text{ \AA}$$

$$c = 30,0 \pm 3,2 \text{ \AA}$$

$$a = 3,1 \pm 0,1 \text{ \AA}$$

HDL	d (Å)	c (Å)	a (Å)
4	10,7	32,0	3,03
5	11,2	33,7	3,03
6	10,4	31,2	3,04
7	8,9	26,5	3,04
7'	9,0	26,7	3,04

**Tableau 39: Paramètres de maille pour les HDL à base  $\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_{0,5}$  avec sulfate**

distances moyennes :

$$d = 10,0 \pm 0,9 \text{ \AA}$$

$$c = 29,4 \pm 2,9 \text{ \AA}$$

$$a = 3,01 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

HDL	d (Å)	c (Å)	a (Å)
23	9,6	27,5	3,01
26	9,3	27,0	3,01
26'	9,5	27,3	3,01
28	10,8	32,5	3,01
29	11,1	32,7	3,00

**Tableau 40: Paramètres de maille pour les HDL à base  $\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_{0,4}$  avec sulfate**

HDL	d (Å)	c (Å)	a (Å)
3	10,2	30,5	3,01

De manière générale, ces différents tableaux montrent que le paramètre « a » est obtenu avec un écart relatif relativement faible contrairement aux paramètres « c » et « d ». Ce fait est



logique car le paramètre « a » correspond uniquement à la distance entre deux atomes de métal. La distance « d » et donc le paramètre de maille « c », quant à eux, dépendent des molécules insérées dans l'interfeuillet. Les molécules pouvant s'insérer dans ce domaine sont au nombre de 5 : les ions sulfates, chlorures, borates, carbonates et les molécules d'eau. De ce fait, les possibilités d'insertion sont nombreuses. C'est pourquoi l'écart relatif moyen de ces distances varie. En effet, si nous prenons l'exemple des HDL  $\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_{0,5}$  produit avec une majorité de sulfate, la distance interfeuillet varie de 9,2 Å à 11,1 Å. Cette différence montre que des anions différents s'insèrent faisant varier ainsi la distance interlamellaire. L'effet d'hydratation combiné avec le grand nombre d'anions disponibles pour la neutralisation de la charge des feuillets font que ces distances ne correspondent pas aux distances facilement identifiables que l'on peut trouver dans la littérature (synthèses menées dans des conditions laboratoire idéale : expériences sous azote pour éviter la pollution en carbonate, et utilisation de sels métalliques apportant des anions identiques comme des nitrates, chlorures, sulfates) [Rives, 2001].

Une variable importante de nos expériences est la concentration inconnue en carbonate dissous. En effet, ce paramètre est le seul paramètre aléatoire de nos synthèses car il n'est pas fixé par nos soins. La concentration en carbonates dans la solution varie en fonction du débit et du temps de mûrissement. Plus le débit est lent et plus la durée de mûrissement est longue, plus cette concentration en carbonates a de grande chance d'être importante. Hors, ce paramètre est important car une concentration importante en carbonate entraînera la formation des HDL les plus stables et donc la formation d'HDL moins performante pour l'élimination du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  [Miyata, 1981]. Cependant, nous pouvons nous attendre à avoir plus ce type d'HDL lors des synthèses à pH 9 car lors du passage en solution du  $\text{CO}_2$  de l'air, ce dernier formera de l'acide carbonique qui en milieu basique formera des carbonates en équilibre avec les acides associés.

Le paramètre « d » varie de 8,9 Å à 10,6 Å pour les HDL synthétisés avec une concentration importante en chlorure (1, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 16, 17, 17, 18, 20, 20, 21, 22, 24, 25, 27). Ce paramètre varie de 8,9 Å à 11,2 Å pour les HDL synthétisés avec un mélange avec une concentration important en sulfate (2, 2, 3, 3, 4, 5, 6, 7, 19, 23, 26, 26, 28, 29). A la vue de cette disparité, il semblerait que les HDL synthétisés sont plus ou moins hydratés et contiennent sûrement plus d'un type anion différent dans leur domaine interlamellaire. En

effet, pour des matrices de type Zn-Al- SO<sub>4</sub> ou Zn-Al-Cl, les distances obtenues sont 8,8 Å et 7,81 Å [El Malki, 1991]. Nos matrices sont du même type hormis le fait qu'une partie du zinc est substitué par du nickel. Cependant, cette différence ne modifie en rien les affirmations énoncées juste avant car ces deux métaux ont des rayons ioniques voisins. Ceci montre donc bien que plusieurs types d'anions soient insérés au sein de la structure HDL faisant varier par voie de conséquence la distance interlamellaire de ces derniers.

Les analyses de diffraction de rayons X ne sont pas suffisantes pour la détermination de l'anion inséré tout comme pour l'analyse structurale de la boue. Il est donc difficile de déterminer la présence d'HDL au sein de la boue étant donné le peu de données exploitable des diffractogrammes. Cependant, les diffractogrammes de la boue et des HDL ont des similitudes. En effet, les positions des deux pics de la boue correspondent à celles que nous pouvons observer pour les HDL à 35 et 61° environ en 2θ. Cette seule supposition (présence d'HDL dans la boue) ne peut être validée par l'analyse de diffraction des rayons X.

Afin d'essayer de déterminer le type d'anions insérés, les HDL sont analysés par analyse thermogravimétrique et par analyse thermique différentielle. La figure 73 illustre les différents types de décompositions obtenus.

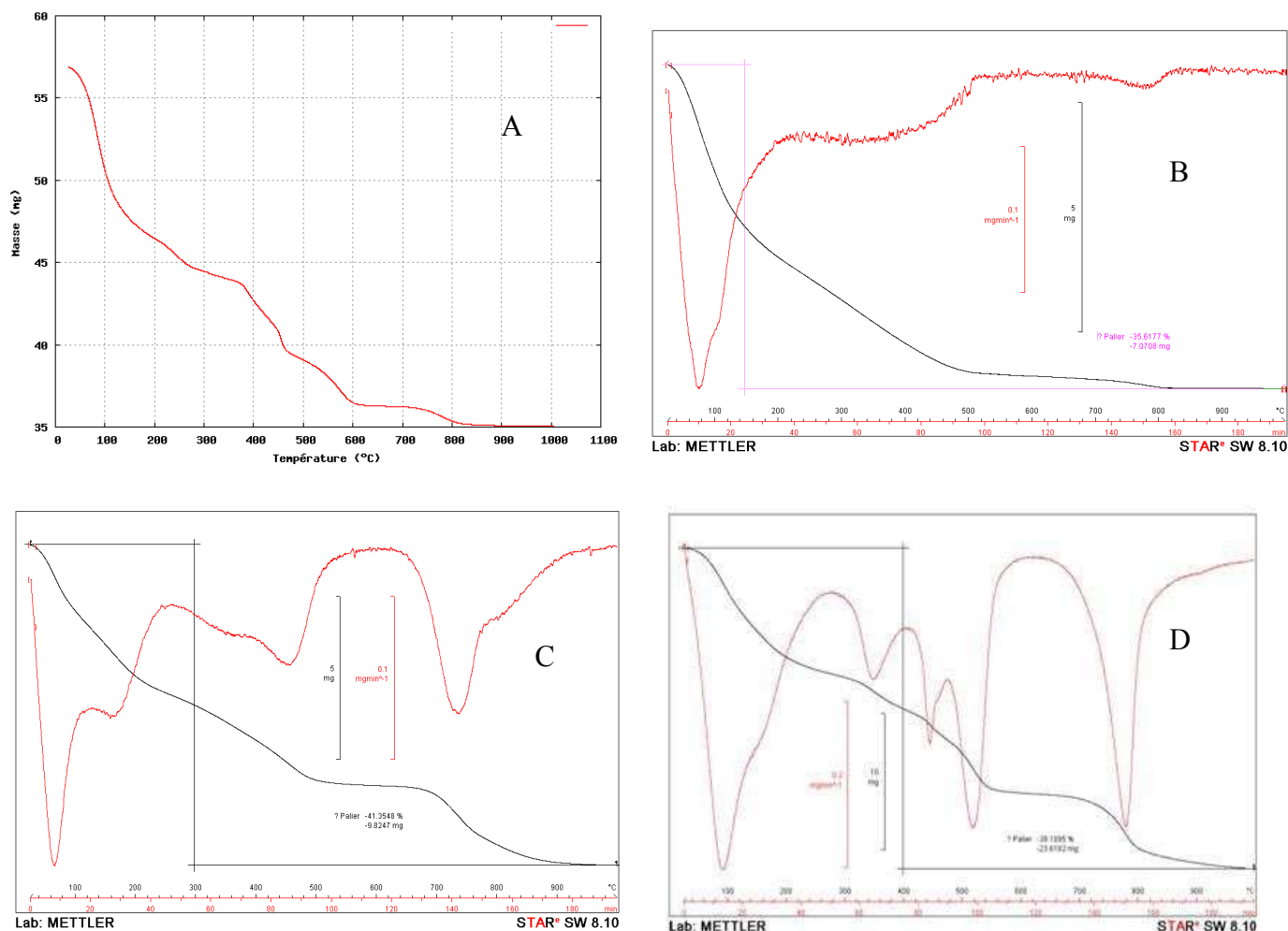


Figure 73: Courbe d'ATG de type A, B, C et D (d'en haut à gauche à en bas à droite)

La courbe d'ATG de type C correspond aux HDL n° 2, 4, 6, 16, 17, 25, 26-27, 28, 29 ; celle de type B aux HDL n° 1, 2-5, 7, 8, 9, 11, 12, 14, 15, 19, 23, 24 et 26 ; celle de type D aux HDL n° 3, 3-10, 10-17-18, 20, 20-21, 22 et enfin celle de type A à l'HDL n° 13.

Comme nous pouvons le constater, la majorité des courbes d'ATG obtenues est de type B. Viennent ensuite les courbes de type C et D. Seule la courbe de l'HDL n° 13 est de type A. la différence majeure entre les courbes de type B, C et D réside dans l'intensité des pics. En effet, l'intensité des pics de ces courbes sont de plus en plus intense. Les courbes B sont en fait comme les courbes de type D sauf que les courbes de type B et C ont des pics moins marqué que la courbe de type D. Ces pics nous indiquent la quantité de matière éliminée à une température « t ». Plus cette quantité est importante, plus l'intensité des pics l'est aussi.

Le tableau 41 présente la perte de masse globale de chaque HDL et les pertes par pics identifiés. Les analyses ATG ont été réalisées de 0 à 1000°C.

**Tableau 41: Récapitulatif de l'analyse ATG de chaque HDL**

HDL n°	Perte globale (%)	Perte de masse détaillée				
		1 <sup>er</sup> pic (%)	2 <sup>e</sup> pic (%)	3 <sup>e</sup> pic (%)	4 <sup>e</sup> pic (%)	5 <sup>e</sup> pic (%)
1	66	77	15	8		
2	33	97	3			
2'	30	84	3	13		
3	38	51	19	20	10	
3'	37	50	25	17	8	
4	33	88	12			
5	34	26	50	24		
6	33	90	10	0		
7	56	59	27	14		
7'	36	36	37	27		
8	35	43	50	7		
9	35	41	40	19		
10	42	45	13	19	23	
10'	39	43	11	23	22	
11	40	42	34	24		
12	41	46	32	22		
13	38	48	12	18	16	6
14	42	46	32	22		
15	39	38	38	24		
16	36	77	23			
16'	37	77	23			
17	38	74	26			
17'	39	55	8	15	23	
18	35	35	55	1	9	
19	63	78	13	9		
20	42	41	15	19	24	
20'	42	45	15	18	22	
21	48	63	7	16	14	
22	35	63	14	18	5	
23	42	44	32	24		
24	39	43	35	22		
25	36	96	4			
26	41	59	23	18		
26'	44	77	23			
27	35	92	8			
28	36	96	4			
29	37	94	6			

La différenciation des deux premiers pics (un pic simple et le deuxième constitué de plusieurs pics) n'est pas simple car ces pics n'ont souvent aucun palier pour déterminer le début et la fin

du départ d'un composé. Dans la grande majorité des HDL, la première perte de masse représente en moyenne 50 % de la perte de poids totale. Si nous considérons les deux premiers pics, la perte de masse atteint plus de 75% de la perte de masse totale. De manière globale, les trois premiers pics, quand ils apparaissent, sont obtenus avant 500 °C, le dernier pic apparaissant au dessus de 600 °C. Dès le début du chauffage, une perte de masse apparaît. Elle est due à la déshydratation du solide. Celle-ci s'effectue en deux étapes :

- la première, jusqu'à une température d'environ 250 °C, correspond au départ des molécules d'eau insérées dans le feuillet et des molécules adsorbées à la surface du solide. Il semblerait que pour les courbes ATG de type A et B, de l'eau libre soit en plus grande quantité que pour les courbes ATG de type C et D. En effet la perte de masse est bien plus importante pour A et B que pour C et D dans cette gamme de température.
- la seconde a lieu à des températures plus élevées, allant jusqu'à 500 °C correspondant à la perte des hydroxyles constituant le feuillet cationique (eau liée). Cette étape, dite de déshydroxylation, conduit donc à une destruction de la structure. Ceci se traduit par l'obtention de phases amorphes [Tatangelo, 2006].

L'ensemble des pics apparaissant dans la gamme de température de 250 à 500 °C correspond aux pertes des différents anions (chlorures, sulfates, carbonates, borates) pouvant se trouver dans le domaine interfeuillet. La dernière perte de masse se déroule à des températures plus élevées (supérieure à 650 °C). Ces températures conduisent à la formation d'oxydes métalliques accompagnés d'une ou plusieurs phases spinelles selon les composés. Etant donné la présence de deux métaux divalents et d'un métal trivalent, il faut s'attendre à la formation de plusieurs phases spinelles difficilement identifiables. En effet, ces dernières ont des formes cristallines amorphes ce qui rend leur identification par diffraction des rayons X très compliquée voire impossible.

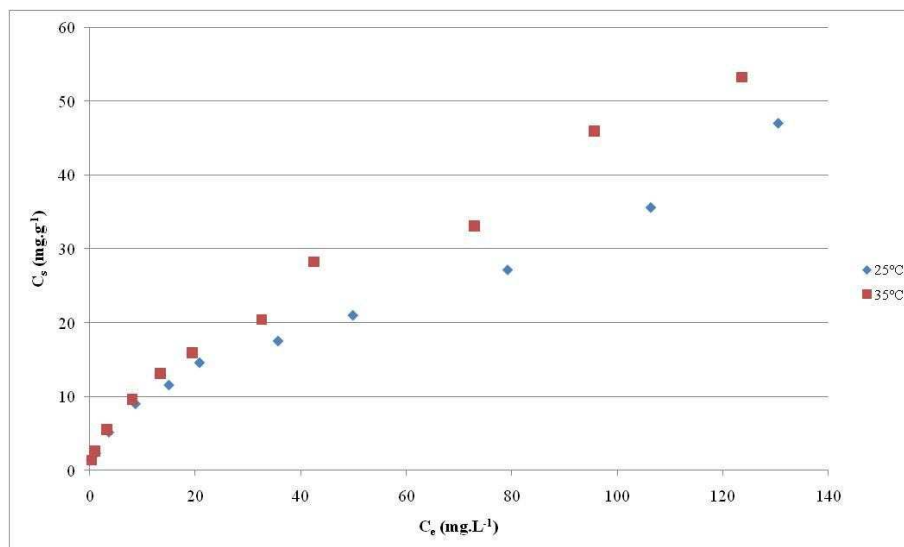
La perte de masse représentée par les pics apparaissant avant 500 °C correspond aux molécules d'eau libre adsorbées, aux contre-anions ainsi qu'aux molécules d'eau liées. Cependant, leur identification est difficile car ces pertes sont plus ou moins marquées ce qui rend la démarcation de leur borne inférieure et supérieure non aisée. Le fait que les pertes de masses suivant la première soient peu marquées, rend l'exploitation effectuée perfectible. Avec ces seules analyses, il n'est pas possible d'identifier le contre-anion inséré (ion sulfate, carbonate, chlorure et borate). Leur identification serait peut être possible à partir d'analyses infra rouge.

Les analyses par diffraction des rayons X de la boue S et des HDL ont mises en lumière le fait que ces différents composés sont constitués de phases amorphes. Les expériences d'adsorption menées sur les boues S et V1 nous ont montrées que l'élimination du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  pour ces deux boues est équivalente à  $85 \pm 10\%$  selon les conditions expérimentales utilisées. Les analyses ATG nous ont indiqué que les HDL formés perdent environ 75 % de leur masse entre 0 et 500°C. Cette perte étant due à l'élimination de l'eau et du contre anion inséré. Cependant, l'identité des contre-anions insérés n'est pas possible avec seulement ces analyses. Des analyses IR sont nécessaires pour nous éclaircir sur ce point mais faute de temps, ces dernières n'ont pu être réalisées.

Les techniques d'analyses utilisées ne nous permettent pas la détermination exacte de la nature de l'anion inséré. Il est possible d'émettre des hypothèses à ce sujet grâce aux expériences d'adsorption menée sur les hydroxydes doubles lamellaires. En effet, la capacité d'adsorption dépend en grande partie de l'anion inséré car chaque type d'anions possède une affinité différente avec les phases HDL. Par conséquent, **l'étude des isothermes d'adsorption obtenues peut nous mener à l'identification des molécules insérées du fait que la nature de chaque anion est connue.** Cette étude ainsi que l'étude des isothermes de la boue vont être présentées dans le paragraphe suivant, permettant peut être la détermination du contre anion.

### III.2) En terme de capacité d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont obtenues à partir des séries d'expériences réalisées avec la boue V1 ainsi qu'avec chaque hydroxyde double lamellaire produit. Ils sont exprimés par les courbes  $C_s = f(C_e)$  avec  $C_s$  la quantité de Cr adsorbé par gramme d'adsorbant (boue ou HDL) et  $C_e$  la concentration à l'équilibre en Cr. La figure 74 présente les résultats obtenus pour 50 mg de boue B (granulométrie allant de 1 à 500  $\mu\text{m}$ ) dans 50 mL de solution de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  à différentes concentrations (de 0 à 180  $\text{mg.L}^{-1}$ ) à 25°C ou à 35°C sous agitation magnétique pendant 24 heures.



**Figure 74: Isothermes d'adsorption pour la boue V1**

Le tableau 42 présente les résultats obtenus après linéarisation de ces courbes selon les théories de Freundlich et Langmuir. Des exemples de ces courbes sont présentés dans l'annexe 8.

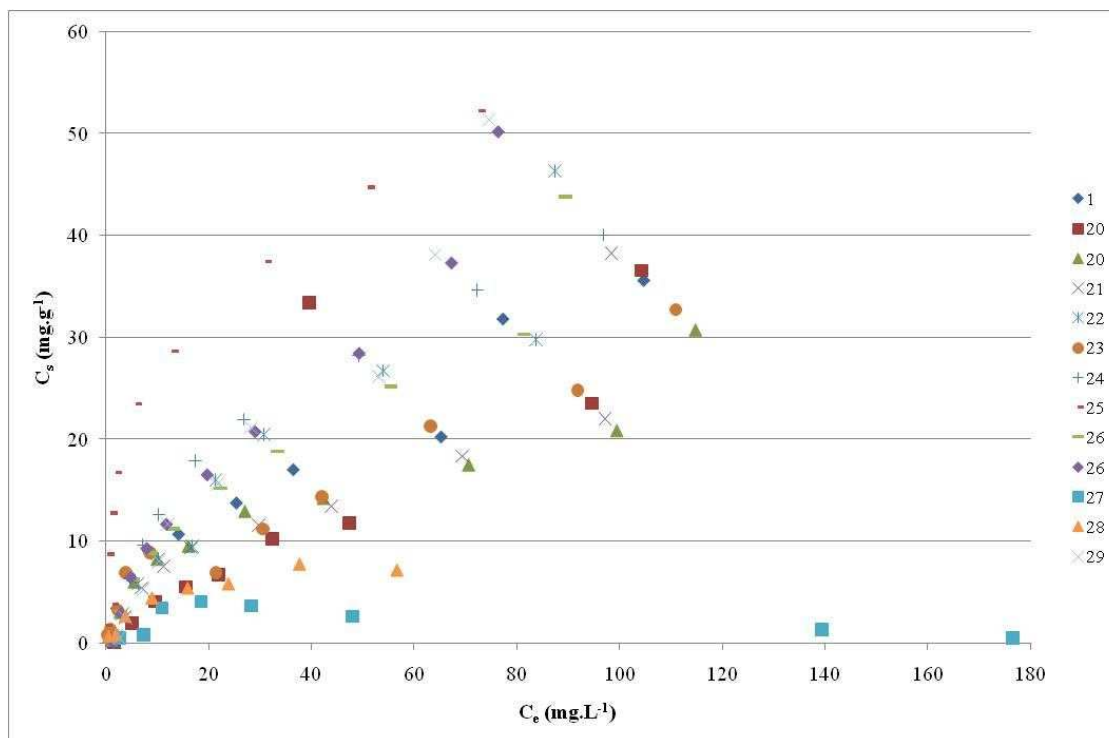
**Tableau 42: Paramètres de Freundlich et de Langmuir pour la boue**

	Freundlich			Langmuir		
	$n_f$	$K_f$	$r^2$	$C_m$	$L$	$r^2$
25°C	1,76	2,49	0,99	26,39	0,06	0,98
35°C	1,62	2,60	1,00	26,88	0,08	0,96

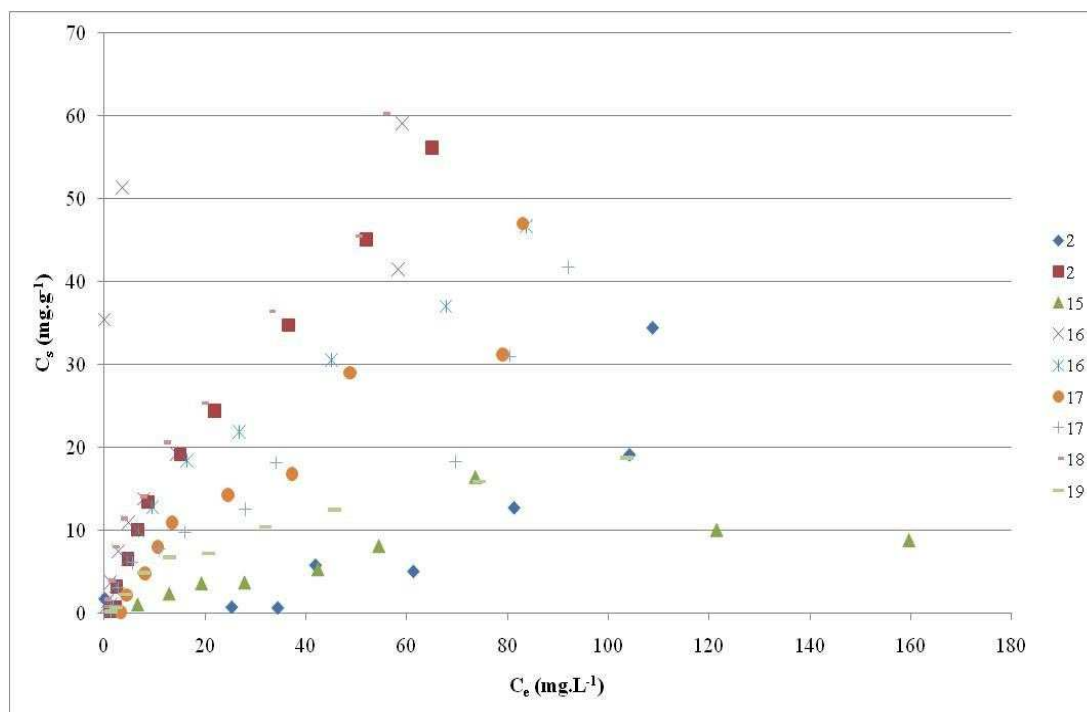
La figure 74 et le tableau 42 prouvent que les isothermes de la boue sont de type L selon la classification de Giles [Giles, 1960]. Ces courbes suivent le modèle de Freundlich plus que celui de Langmuir. En effet, même si les taux de corrélation sont identiques pour les deux modèles, il a été nécessaire de supprimer les points aberrants (plus nombreux pour ce modèle que celui de Freundlich) obtenus pour le modèle de Langmuir que celui de Freundlich pour obtenir ces coefficients de corrélation.

L'isotherme de type L ( $n_f > 1$ ) montre une haute affinité adsorbat/adsorbant [Inacio, 2002]. De plus, il est caractéristique d'une compétition faible entre l'adsorbat et le solvant pour les sites de l'adsorbant. Il traduit ainsi une forte affinité adsorbat/adsorbant. Le type L est spécifique d'un processus de chimisorption (phénomène irréversible résultant d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée).

Le travail effectué sur les boues a été aussi fait pour chaque matrice d'HDL synthétisée. Les figures 75 à 78 illustrent les isothermes obtenues pour chaque hydroxyde double lamellaire.

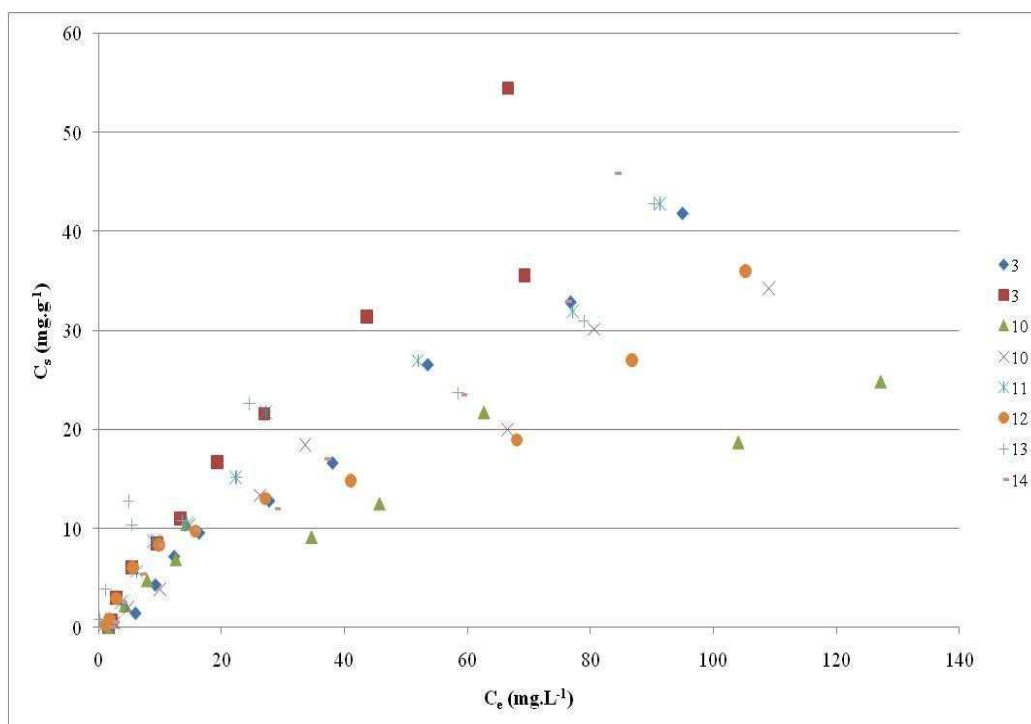


**Figure 75: Isothermes d'adsorption pour les matrices  $\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_{0,5}$**

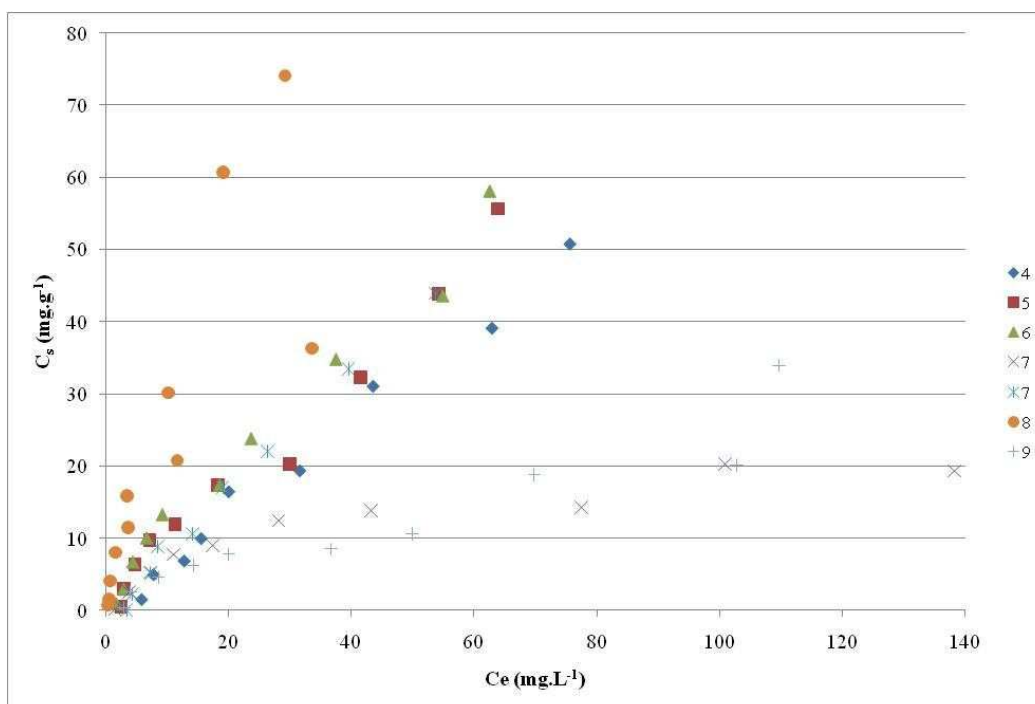


**Figure 76: Isothermes d'adsorption pour les matrices  $\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,5}$**





**Figure 77: Isothermes d'adsorption pour les matrices  $\text{Zn}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Al}_{0,4}$**



**Figure 78: Isothermes d'adsorption pour les matrices  $\text{Zn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Al}_{0,4}$**

Afin d'interpréter avec le plus de précision les mécanismes d'adsorption mis en jeu lors des expériences effectuées sur les HDL, la linéarisation a été faite et les résultats sont présentés

dans les tableaux 43 à 46. Tout comme pour les boues, le modèle de Langmuir a été obtenu en supprimant les points aberrants les courbes obtenus lors de la linéarisation. De ce fait, le modèle de Freundlich est probablement plus proche de ce qui se passe dans nos expérimentations.

**Tableau 43: Paramètres de Freundlich et de Langmuir pour les HDL à base  $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,5}$**

HDL n°	Freundlich			Langmuir		
	$n_f$	$K_F$	$r^2$	$C_m$	L	$r^2$
1	2,35	3,50	1,00	24,04	0,07	0,98
20	1,23	0,57	0,99	28,57	0,02	0,87
20'	2,39	3,03	0,99	23,98	0,05	0,98
21	1,98	2,12	0,99	28,90	0,03	0,99
22	1,32	1,34	0,97	47,17	0,02	0,98
23	1,69	1,63	0,98	27,86	0,07	0,99
24	1,73	3,04	0,98	52,08	0,03	0,99
25	3,10	12,80	0,99	44,84	0,31	0,98
26	1,74	2,48	1,00	42,37	0,03	0,98
26'	1,54	2,34	1,00	46,08	0,03	0,98
27	64,10	1,46	0,00	1,25	-0,18	0,97
28	2,25	1,52	0,98	8,30	0,13	0,99
29	1,08	1,14	0,97	133,33	0,01	0,93

Le tableau 43 nous montre tout d'abord que les résultats obtenus avec l'HDL n°27 ne sont pas interprétables. En effet, le coefficient de corrélation de la courbe de Freundlich obtenue est nulle ce qui rend les valeurs de  $n_F$  et  $K_F$  obsolètes. En examinant les valeurs de  $n_f$ , il est possible de déterminer trois types d'isotherme. En effet, l'HDL n°25 est de type H ( $n_f \gg 1$ ). Ceci correspond au cas extrême de l'isotherme de type L et traduit une affinité très forte adsorbat/adsorbant. L'HDL n°29 correspond au type C ( $n_f = 1$ ). Cette allure caractérise une dissolution du soluté dans une solution. Il s'agit d'un processus de physisorption avec des interactions coopératives entre l'adsorbat et l'adsorbant. Enfin, les HDL n°1, 20, 20', 21, 22, 23, 24, 26, 26' et 28 sont quant à eux de type C mais ont des valeurs de  $n_F$  moins proche de 1 que l'HDL 29. De plus, les résultats obtenus sur les doublons sont reproductibles pour l'HDL n° 26 contrairement à ceux obtenus pour l'HDL 20.

Il semblerait donc que l'HDL à base  $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,5}$  avec la meilleure capacité d'adsorption du  $Cr^{VI}$  soit l'HDL n°25.

**Tableau 44: Paramètres de Freundlich et de Langmuir pour les HDL à base  $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,5}$**

HDL n°	Freundlich			Langmuir		
	$n_f$	$K_f$	$r^2$	$C_m$	L	$r^2$
2	0,37	0,00	0,96	5,18	0,91	0,99
2'	1,31	2,29	0,99	126,58	0,01	0,94
15	1,31	0,31	0,95	11,90	0,02	0,98
16	1,55	3,60	0,99	54,95	0,05	0,97
16'	1,61	2,89	0,99	55,56	0,03	0,98
17	1,10	0,75	0,99	78,13	0,01	0,89
17'	1,43	1,51	0,98	23,04	0,05	0,99
18	1,64	4,59	0,99	53,48	0,09	0,99
19	1,91	1,65	0,99	27,93	0,02	0,99

Le tableau 44 présente les résultats pour la matrice  $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,5}$ . Il apparaît ici que l'HDL n°2 est de type S ( $n_f < 1$ ). Le type S témoigne d'une compétition entre le soluté et le solvant ou d'autres molécules en présence à la surface des sites d'adsorption. Les HDL n° 2, 15, 16, 16', 17, 17', 18, 19 sont quant à eux de type L. Les résultats obtenus par les doublons nous montrent que seul le couple d'HDL n° 16

Il semblerait que pour cette famille, l'HDL n° 19 a la meilleure capacité d'élimination.

**Tableau 45: Paramètres de Freundlich et de Langmuir pour les HDL à base  $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,4}$**

HDL n°	Freundlich			Langmuir		
	$n_f$	$K_f$	$r^2$	$C_m$	L	$r^2$
4	0,97	0,59	0,98	769,23	0,00	0,03
5	1,19	1,49	0,97	158,73	0,01	0,84
6	1,33	2,28	0,98	80,00	0,02	0,97
7	2,36	2,62	0,94	24,04	0,04	0,99
7'	0,90	0,58	0,97	200,00	0,01	0,71
8	1,25	5,26	0,99	44,64	0,14	0,98
9	1,63	1,14	0,96	30,58	0,02	0,98

Le tableau 45 présente les résultats des matrices  $Zn_{0,2}Ni_{0,8}Al_{0,4}$ . Il apparaît ici deux types d'isothermes :

- de type C (HDL n° 4 et 7) (allure caractéristique d'une dissolution du soluté dans une solution)
- de type L (HDL n° 5, 6, 7, 8, 9) (traduit d'une affinité très forte adsorbat/adsorbant)

Quant à la reproductibilité du couple d'HDL 7 et 7' il est évident que ces deux HDL synthétisés de façon identique n'ont visiblement pas les mêmes propriétés et la reproductibilité s'en ressent.

L'HDL ayant la meilleure capacité est tout de même l'HDL n° 7.

**Tableau 46: Paramètres de Freundlich et de Langmuir pour les HDL à base  $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,4}$**

HDL n°	Freundlich			Langmuir		
	$n_f$	$K_f$	$r^2$	$C_m$	L	$r^2$
3	1,10	0,67	0,98	526,32	0,00	0,61
3'	1,13	1,20	0,99	71,94	0,02	0,93
10	1,61	1,14	0,96	30,30	0,02	0,94
10'	1,71	2,23	0,98	52,36	0,02	0,94
11	1,44	1,71	0,99	53,48	0,02	0,94
12	2,26	2,93	1,00	23,47	0,05	0,98
13	1,59	2,11	0,99	26,60	0,16	1,00
14	1,25	1,05	0,96	42,37	0,02	0,92

Le tableau 46 présente les résultats des HDL à base  $Zn_{0,8}Ni_{0,2}Al_{0,4}$ . Les HDL n° 3 et 3' sont entre le type C et le type L. Les autres HDL (10, 10', 11, 12, 13, 14) présentent des isothermes de types L. La reproductibilité des capacités pour les couples 3 : 3' et 10 : 10' est de bonne facture.

Il semblerait pour cette famille que l'HDL n° 12 a la meilleure propriété d'élimination.

***De manière générale, les isothermes obtenues sont de type L. Donc le processus d'adsorption est un processus de chimisorption.***

Le tableau 47 illustre le récapitulatif des HDL ayant la meilleure faculté à éliminer le  $Cr^{VI}$ .

**Tableau 47: Récapitulatif des meilleurs HDL pour chaque famille**

Freundlich			
HDL n°	n <sub>f</sub>	K <sub>f</sub>	r <sup>2</sup>
25	3,10	12,80	0,99
19	1,91	1,65	0,99
7	2,36	2,62	0,94
12	2,26	2,93	1,00

Selon le tableau 47, les HDL peuvent être classés par capacité croissante d'élimination du Cr<sup>VI</sup> :

$$\text{HDL 19} < \text{HDL 12} \sim \text{HDL 7} < \text{HDL 25}$$

Il semblerait donc que la matrice à base Zn<sub>0,2</sub>Ni<sub>0,8</sub>Al<sub>0,5</sub> soit la plus apte à éliminer le Cr<sup>VI</sup>.

Afin de comprendre les différences les constituants, le tableau 48 représente les paramètres de synthèse de ces quatre HDL.

**Tableau 48: Récapitulatif des paramètres de synthèse de ces quatre HDL**

expériences	R	Ω	Débit (mL.min <sup>-1</sup> )	vit d'agitation (tr.min <sup>-1</sup> )	Mûrissement (h)	pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Cl <sup>-</sup>
7	2,5	80/20	0.7	1500	48h	6,5	80/20
12	2,5	20/80	0.25	500	48h	6,5	20/80
19	2	80/20	0.25	500	24h	6,5	80/20
25	2	20/80	0.25	1500	24h	9	20/80

Avec  $R = M^{II}/M^{III}$  et  $\Omega = M_{Zn}/M_{Ni}$

Le tableau 48 permet de voir que l'HDL 25 est un hydroxyde double lamellaire avec une valeur de R égale à 2, synthétisé avec une faible concentration d'ion sulfate à pH 9 et avec un temps de mûrissement de 24 h. Cet HDL a une teneur plus élevée en Ni. Ce fait est en adéquation avec la classification établie par Miyata (1981). Le haut taux de Cl<sup>-</sup> du milieu de synthèse de départ permettrait à cet anion de s'insérer dans l'espace interfeuille. Cette intercalation explique donc le fait que l'HDL 25 ait la meilleure capacité d'adsorption. En effet, les ions chlorures ont moins d'affinité avec les feuillets d'hydroxyles que les ions sulfates ce qui permet de les remplacer préférentiellement par du Cr<sup>VI</sup> et ce quel que soit sa forme de départ (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> ou CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). La charge plus élevée des chromates leur permet donc de s'insérer dans le domaine interlamellaire de l'HDL au détriment des ions chlorures. Ceci reste encore conforme à la classification de Miyata. Le débit lent de la solution de sels métalliques

( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) permet surement d'obtenir des grains d'HDL de petites tailles uniformes et homogènes ce qui est favorable à notre processus. Le temps de mûrissement faible permet d'éviter la dissolution du  $\text{CO}_2$  de l'air et de former l'HDL le plus stable.

Cependant, il est nécessaire de rappeler que les isothermes de la boue sont de type L eux aussi. Même si la capacité d'adsorption de la boue est moins importante, elle est tout de même loin d'être négligeable par rapport aux résultats obtenus avec les HDL (boue parfaite). Il convient donc de dire que malgré les conditions « imparfaites » de production des boues, ces dernières sont aptes à éliminer le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Tout comme pour la boue, la masse d'HDL en suspension permet d'augmenter ce taux d'élimination tout en « gommant » l'effet des autres paramètres expérimentaux.

Il est maintenant nécessaire de s'intéresser à la capacité de lixiviation de la boue industrielle et des HDL.

### **III.3) En terme de capacité de lixiviation**

Lors des expériences en batch de lixiviation sur la boue dans son état brut, des taux moyens d'élimination du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  de 23 % pour des expériences d'adsorption faites pour 35,1  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , de 33 % pour des expériences d'adsorption faites pour 7,7 et 14,4  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  ont été observés. En modifiant les paramètres expérimentaux de lixiviation, ces taux ont été minimisés (14, 20 et 19 %). Les paramètres optimaux permettant l'obtention de ce taux de relargage le plus faible possible sont :

- un pH de solution équilibré de lui-même,
- une boue non broyée,
- une vitesse d'agitation de 600  $\text{tr.min}^{-1}$ , et
- une durée de lixiviation de 480 min

Des expériences en batch percolant ont été menées sur de la boue encapsulée. La quantité de Cr lixivié diminue exponentiellement en fonction du temps, la masse de billes (7, 10 et 13 g) n'influence en rien le taux de lixiviation ainsi que le débit (1,25 et 2,5  $\text{mL.min}^{-1}$ ). Cependant étant donné que les résultats obtenus sont aléatoire et ce quels que soient les paramètres testés, il est difficile de conclure leur influence sur le relargage de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ .

Des expériences en batch ont été effectuées sur ces billes et les résultats de lixiviation sont les suivants :

- pour 0,7 g de billes, le taux moyen de lixiviation atteint environ 40 % au maximum,
- pour 1 g de billes, il est de plus 30 % et,
- pour 1,3 g de billes, il augmente jusqu'à 50 %.

Les résultats de lixiviation avec la boue sont à comparer avec ceux obtenus avec les hydroxydes doubles lamellaires. Les taux de lixiviation varient de 0 % à 10 % maximum. Le taux moyen sur ces 36 HDL est de 1,5 % toute famille de matrice d'HDL synthétisé. L'HDL n° 25, qui est celui qui adsorbe le plus est aussi un de ceux qui désorbe le moins.

Il s'avère à la vue de ces résultats que les HDL sont des composés qui désorbent peu dans les conditions similaires à la boue. Quelle que soit la forme de la boue (brute ou encapsulée), elle désorbe au minimum 20% du Cr adsorbé et peut relarguer jusqu'à 50 %.

Une autre phénomène important a été relevé dans toutes ces expériences : la dissolution des métaux de la matrice piègeuse. En effet, la boue peut relarguer toute sorte de métaux lourds ( $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Mn^{2+}$ , ...) en plus ou moins grande quantité. Les concentrations en métaux lourds dissous peuvent aller de quelques ppm jusqu'à 300 ppm pour les boues encapsulées. Ce phénomène est nettement moins marqué lors de l'utilisation d'hydroxydes doubles lamellaires.

Au final, il s'avère que la boue parfaite ne lixivie quasiment pas dans les conditions testées contrairement à la boue industrielle.

## IV) Conclusion

Nous avons pu démontrer, tout au long de cette partie, que les **boues industrielles testées peuvent par adsorption éliminer le  $Cr^{VI}$  des eaux usées**. L'étude cinétique a démontré que la composition chimique de la boue, la masse de boue et la concentration initiale en polluant n'influence pas la cinétique de sorption. Seule la masse de boue en suspension a son importance et à partir de 500 mg de boue, des rendements de 90 % sont obtenus en 20 min d'expérimentation. La boue V1 n'est pas composée en majorité de  $Cr^{III}$ . En effet, cette dernière est composée d'aluminium et de fer et montre de très bons résultats d'élimination du

$\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Par conséquent, **le procédé nommé Val-boue peut être utilisé lorsque la matrice piégeuse est composée de métaux divalents et de métaux trivalents, rapprochant ainsi sa composition chimique à celle des HDL.**

Le mécanisme d'adsorption correspond à de la chimisorption. Ce fait est déduit des allures de chaque isotherme tracée (isotherme de type L). Cette propriété est à rapprocher de celle des hydroxydes doubles lamellaires. En effet, il a été montré que la plupart des HDL donne des isothermes de type L. Seul l'HDL n°25 présente le cas extrême de ce type d'isotherme (type H). Les résultats obtenus avec cette boue parfaite sont meilleurs pour l'élimination du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Néanmoins, l'effet de la masse d'HDL en suspension sur le taux d'adsorption est lui aussi observé. La présence d'hydroxydes doubles lamellaires dans la boue qui pourrait donner les bonnes capacités d'adsorption de la boue n'a pu être démontrée par l'analyse de diffraction X. En effet, ces deux composés présentent des structures très amorphes. La différence majeure de résultats entre ces deux composés est obtenue pour leur capacité à lixivier le Cr éliminé. Il s'avère que les HDL désorbent peu contrairement à la boue. Quelle que soit la forme de la boue (brute ou encapsulée), elle désorbe au minimum 20% du Cr adsorbé et peut relarguer jusqu'à 50 % tandis que les HDL relargue au maximum 10 %.

La dernière partie de ce manuscrit est consacré à la validation ou non de **notre procédé de valorisation des boues d'hydroxydes polymétalliques** en tant que matrice piégeuse de polluant **comme Meilleure Technique Disponible.**





## **Partie IV : Validation de la technique Val-Boue comme Meilleure Technique Disponible**



## Partie IV : Validation de la technique Val-Boue comme Meilleure Technique Disponible (MTD)

L'ensemble des expériences réalisées sur les boues d'hydroxydes polymétalliques pour l'élimination du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  ont montré que les résultats du procédé Val-Boue sont très encourageants. Par ailleurs, le procédé Val-Boue est simple d'utilisation. Ces résultats nous ont menés à nous poser la question suivante : **le procédé Val-Boue peut-il être validé comme meilleure technique disponible (MTD) pour l'élimination du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  des eaux usées industrielles ?**

Le premier chapitre présente le contexte et la problématique liés à l'application aux MTD. Il décrit d'une part, le cadre réglementaire existant et d'autre part, il définit les différents termes utilisés pour éclaircir le sens de ce concept permettant ainsi de faciliter son utilisation à l'échelle locale

Le second chapitre aborde **les aspects méthodologiques**. Les outils existants pour l'évaluation des performances environnementales des techniques au regard des performances des meilleures techniques disponibles sont passées en revue. Ce chapitre se conclut par le descriptif de la méthodologie **Focus-L-BAT** que nous avons mis au point pour **l'évaluation du procédé Val-Boue**.

Dans le troisième chapitre, nous décrivons synthétiquement les procédés permettant l'élimination du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  des eaux usées à des fins de comparaisons.

Le quatrième et dernier chapitre présente la comparaison des performances du procédé Val-Boue par rapport au procédé classique de déchromatation et conclut sur la validation de notre procédé comme MTD.

## I) Qu'est-ce qu'une MTD ?

### I.1) Définition des MTD

Le concept de Meilleure Technique Disponible (Best Available Techniques en anglais (BAT)) est apparu en 1996 avec la directive européenne IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control - Prévention et contrôle intégré de la pollution) n°96/61/EC. Il a récemment été repris dans la version codifiée de cette directive (directive IPPC n°2008/1/EC).

La définition donnée par l'article 2-12 de la directive n°2008/01/EC est la suivante : une MTD est « *le stade de développement le plus efficace et avancé des activités et de leurs modes d'exploitation, démontrant l'aptitude pratique de techniques particulières à constituer, en principe, la base des valeurs limites d'émission visant à éviter et, lorsque cela s'avère impossible, à réduire de manière générale les émissions et l'impact sur l'environnement dans son ensemble.* »

Cette définition est renforcée par l'explication des différents termes la composant :

a) *"techniques", on entend aussi bien les techniques employées que la manière dont l'installation est conçue, construite, entretenue, exploitée et mise à l'arrêt;*

b) *"disponibles", on entend les techniques mises au point sur une échelle permettant de les appliquer dans le contexte du secteur industriel concerné, dans des conditions économiquement et techniquement viables, en prenant en considération les coûts et les avantages, que ces techniques soient utilisées ou produites ou non sur le territoire de l'État membre intéressé, pour autant que l'exploitant concerné puisse y avoir accès dans des conditions raisonnables;*

c) *"meilleures", on entend les techniques les plus efficaces pour atteindre un niveau général élevé de protection de l'environnement dans son ensemble.*

De plus, la directive IPPC propose dans son annexe IV, 12 considérations pour déterminer des MTD. Ces considérations sont les suivantes :

- C1. utilisation de techniques produisant peu de déchets
- C2. utilisation de substances moins dangereuses

C3. développement des techniques de récupération et de recyclage des substances émises et utilisés dans le procédé et des déchets, le cas échéant

C4. procédés, équipements ou modes d'exploitation comparables qui ont été expérimentés avec succès à une échelle industrielle

C5. progrès techniques et évolution des connaissances scientifiques

C6. nature, effets et volume des émissions concernées

C7. dates de mises en service des installations nouvelles ou existantes

C8. durée nécessaire à la mise en place d'une meilleure technique disponible

C9. consommation et nature des matières premières (y compris l'eau) utilisées dans le procédé et l'efficacité énergétique

C10. nécessité de prévenir ou de réduire à un minimum l'impact global des émissions et des risques sur l'environnement

C11. nécessité de prévenir les accidents et d'en réduire les conséquences sur l'environnement

C12. informations publiées par la commission en vertu de l'article 16 paragraphe 2 ou par des organisations internationales

Il est important de préciser qu'une technique ne peut être considérée MTD que si elle a fait ses preuves en entreprise, sinon elle peut être considérée comme technique émergente candidate au MTD [IPPC, 2008 ; Laforest, 2004].

## **I.2) Enjeux liés au concept de MTD**

La directive IPPC « Integrated Pollution Prevention and Control » n° 2008/01/EC s'applique dans une logique de prévention et de réduction intégrées des pollutions industrielles et a pour objet d'imposer une approche globale de l'environnement. L'objectif de cette approche intégrée est d'améliorer la gestion et le contrôle des processus industriels afin de parvenir à un niveau élevé de protection de l'environnement dans son ensemble dans l'Union Européenne, en évitant ou minimisant les émissions polluantes dans l'eau, l'atmosphère et les sols ainsi que les déchets. Par ailleurs, **cette directive insiste particulièrement sur le concept de meilleure technique disponible**. En effet, dans son article 3 sur les principes généraux des obligations fondamentales de l'exploitant, la directive demande à ce que « *les États membres prennent les dispositions nécessaires pour que les autorités compétentes s'assurent que*

*l'installation sera exploitée de manière à ce que toutes les mesures de prévention appropriées soient prises contre les pollutions, notamment en ayant recours aux meilleures techniques disponibles. »*

Afin d'appliquer cela, la directive impose aux entreprises concernées (annexe I de la directive) d'effectuer une demande d'autorisation à exploiter. Cette autorisation doit notamment présenter les valeurs limites d'émissions qui sont fondées sur les performances des meilleures techniques disponibles.

De plus, il est important de signaler que l'article 9 qui précise les modalités d'autorisation insiste sur le fait que les valeurs limites d'émission, doivent être fondées sur les meilleures techniques disponibles, sans prescrire l'utilisation d'une technique ou d'une technologie spécifique, et en prenant en considération les caractéristiques techniques de l'installation concernée, son implantation géographique et les conditions locales de l'environnement. Ainsi, la validation d'une technique comme MTD pour une entreprise est conditionnée entre autre par les spécificités de l'installation dans laquelle elle est introduite.

En outre, la Commission Européenne est chargée d'organiser l'échange d'informations entre les experts des Etats Membres de l'Union Européenne, l'industrie et les organisations environnementales (article 17). Ce travail, coordonné par le Bureau Européen de l'IPPC à Séville, donne naissance aux guides de références sur les MTD nommés BREFs (BatREFerence documents).

### **I.3) Des MTD aux BREFs**

L'article 17 de la directive IPPC exige de la Commission Européenne d'organiser un échange d'information au sujet des meilleures techniques disponibles entre les Etats Membres et les industries concernées. Les objectifs sont d'accomplir un échange complet d'informations notamment par la publication des documents de référence et d'aider à un équilibre technologique des pays de la Communauté Européenne. Plus encore, il est question de favoriser la diffusion mondiale des valeurs limites et des techniques utilisées dans la Communauté et d'encourager les Etats Membres dans l'application efficace de cette Directive. Le bureau européen de l'IPPC (E-IPPC-B) de Séville organise l'échange d'informations et produit les BREFs relatifs aux secteurs d'activités présentés en annexe I. En fait, l'E-IPPC-B rédige les BREFs sur la base des recommandations techniques des groupes de travail

150

techniques sectoriels (TWG pour Technical Working Group en langue anglaise). Ceux-ci sont composés d'experts de tous les Etats Membres et des Etats candidats à l'Union, des industriels concernés et des ONG [Schoenberger, 2009 ; Roudier, 2007 ; Gislev, 2001]

L'objectif de ces BREFs est double :

- Un catalogue de procédés existants en Europe, éprouvés industriellement pour les activités industrielles définies dans l'annexe I de la directive IPPC.
- Un outil d'aide à la décision d'une part, pour l'inspecteur étudiant une demande d'autorisation à exploiter et d'autre part, pour les responsables d'une activité qui doivent définir leur politique environnementale en justifiant de l'utilisation de meilleures techniques disponibles.

Les BREFs doivent donc éclairer les acteurs industriels de l'activité et également pouvoir être utilisés à titre d'information. Il faut noter que les BREFs ne définissent pas le cadre réglementaire auxquels les industriels doivent se soumettre [Litten, 2002].

Il existe aujourd'hui 33 BREFs établis par le bureau de Séville dont le **BREF STM relatif au secteur du traitement de surfaces que nous utiliserons pour notre évaluation**. Les opérations de révision des BREFs sont actuellement en cours pour certains secteurs d'activités.

Chaque document est structuré de la même manière, seule la présentation par domaines environnementaux ou par procédés diffèrent selon l'activité concernée [Cikankowitz, 2008].

**Les Meilleures Techniques Disponibles sont présentées dans le chapitre V ; le chapitre VI proposent des techniques émergentes candidates aux MTD.** Ces documents n'ont pas de valeur réglementaire, ils permettent donc d'éclairer l'industriel sur la panoplie de MTD qu'il peut mettre en œuvre dans son installation. De plus, ces documents regroupent des données qualitatives ou quantitatives pour définir les performances environnementales, énergétiques et économiques des techniques.



## II) Outils d'aides à l'évaluation des performances environnementales des MTD

Les méthodes actuelles d'évaluation environnementale (étude d'impacts, analyse du cycle de vie, bilan carbone, méthode EPE de l'ISO14031, l'éco-efficience ou encore la méthode MASIT) concernent aussi bien les produits que les projets ou les organisations.

Tous ces outils d'évaluation environnementale permettent aux industriels d'avoir une vision globale de leur performance mais sont moins adaptés à une application spécifique au niveau d'un procédé ou d'une technologie en prenant en considération les conditions locales de son utilisation. De plus, elles ne répondent pas aux spécificités des MTD.

Trois études ont inspiré la méthode que nous avons développée pour l'évaluation du procédé Val-Boues au regard des performances des MTD :

- **les travaux réalisés sur les 12 considérations de l'IPPC** [Laforest 2004 ; Dechefdebien 2001, 2006 ; Cikankowitz, 2008],
- **la méthode L-BAT** qui s'intéresse plus à une évaluation qualitative d'un site pour le valider comme MTD [Cikankowitz, 2008],
- **la méthode Zero Plus** qui, inspiré des travaux de la méthode L-BAT propose une démarche d'évaluation d'un procédé candidat aux MTD à une technique de référence [Zero Plus, 2009].

### II.1) les 12 considérations

H. De Chefdebien (2001, 2006), V. Laforest (2003, 2004), et A. Cikankowitz (2008) ont participé à l'analyse de ces douze considérations afin de les rendre utiles, utilisables et utilisées dans l'évaluation des performances environnementales vis-à-vis des performances des meilleures techniques disponibles.

Le tableau 49 démontre l'évolution des connaissances et la complémentarité des méthodes utilisées pour élucider ces considérations.

**Tableau 49: Comparaison et évolution de l'analyse des 12 considérations de la directive IPPC [Cikankowitz, 2008]**

Dechefdebien (2001)	Laforest (2003)	Cikankowitz & Laforest (2006)
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Analyse des 12 considérations</li> <li>➤ Découpage préliminaire : organisation des considérations en fonction des indicateurs les caractérisant <ul style="list-style-type: none"> <li>➔ 16 indicateurs répartis en fonction de 4 thèmes (émissions, ressources naturelles, risques et coûts)</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Analyse des considérations</li> <li>➤ Découpage des considérations en 4 niveaux hiérarchiques : objectif, critère, indicateur et paramètre <ul style="list-style-type: none"> <li>➔ 7 objectifs, 22 indicateurs et 52 paramètres</li> <li>➔ Structure et classification des considérations par ordre d'importance / pertinence</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Analyse des objectifs de la directive IPPC</li> <li>➤ Identification de critères, indicateurs et paramètres d'évaluation vis-à-vis des MTD d'après la structure adoptée par Laforest (en fonction des considérations)</li> <li>➤ Application au secteur du traitement de surfaces <ul style="list-style-type: none"> <li>➔ 4 objectifs, 12 critères, 36 indicateurs et 89 paramètres</li> </ul> </li> </ul>

Le tableau 49 montre que les douze considérations ont été analysées de manière différente par ces trois chercheurs. Laforest et Dechefdebien sont arrivés à la conclusion que les considérations n'ont pas la même importance. Ils ont identifié les termes importants mais n'ont pas adopté la même façon de les organiser. Cependant, leurs conclusions se rejoignent. Cikankowitz a utilisé l'organisation de Laforest en la complétant par des critères, des indicateurs et des paramètres adaptés au secteur du traitement de surfaces. La conclusion de ce travail met en lumière une corrélation entre ces termes (objectifs, critères, indicateurs et paramètres) et les douze considérations affichées dans l'annexe IV de l'IPPC. **L'ensemble de ces termes définis permet d'une part d'éclaircir le sens de ces considérations et d'autre part de faciliter la comparaison et l'évaluation des procédés aux meilleures techniques disponibles.**

## **II.2) La méthode L-BAT**

### II.2.1) Généralités

Les travaux de recherche menés au sein du Centre SITE (Sciences, Information et Technologie pour l'Environnement) de l'ENSM.SE, notamment dans le cadre de la thèse d'Anne Cikankowitz (2008), ont permis l'élaboration d'une méthode d'évaluation des performances environnementales des techniques en vue de les valider comme meilleures techniques disponibles, **méthodologie d'évaluation intitulée L-BAT** (Local-Best Available

Technique). Deux approches ont été développées dans le cadre de ce travail de recherche : une **approche théorique** basée sur l'étude des 12 considérations (Annexe IV de l'IPPC) et une **approche expérimentale**. L'approche expérimentale a été validée dans le cadre de la thèse de Cikankowitz (2008). L'approche théorique a servi de base à la méthodologie Zéro Plus développé dans le paragraphe suivant.

La méthodologie L-BAT est composée de 3 outils d'évaluation (une grille de lecture simplifiée d'un BREF ; un formulaire d'évaluation thématique ; une grille d'évaluation de la sensibilité des milieux) qui permettent via **l'approche expérimentale une évaluation globale** du site industriel de l'étude. De plus, elle intègre les caractéristiques du contexte local qu'elles soient géographiques, techniques, économiques ou environnementales, puisque les MTD sont le fruit d'une adaptation locale. **L'approche théorique peut permettre d'évaluer plus spécifiquement un procédé**. De ce fait, nous ne présenterons ici que l'approche théorique que nous proposons comme base de réflexion à la méthodologie que nous adopterons par la suite.

### II.2.2) Présentation de l'approche théorique

**La définition du concept de MTD montre que ce concept ne se limite pas à la performance environnementale stricte.** En effet, l'étude du contexte réglementaire européen et français de la mise en œuvre de l'IPPC menée par Cikankowitz (2008) a permis de dégager **les quatre grandes familles d'objectifs suivantes** :

- n° 1 : prévenir et limiter les impacts environnementaux de procédés de production et de traitement,
- n° 2 : prévenir les risques,
- n° 3 : maintenir une qualité de la productivité et,
- n° 4 : vérifier si les coûts engendrés par les procédés sont économiquement viables pour l'installation concernée malgré les avantages environnementaux identifiés.

Dans le cadre d'une évaluation globale d'une installation industrielle et pour traduire au mieux le concept des MTD, il est important de prendre en considération des critères d'évaluation sur :

- le stockage,

- la manipulation des produits dangereux,
- l'analyse des risques et la prévention des accidents,
- la performance économique et,
- la performance financière.

Ainsi, afin d'évaluer une technique au regard des performances des MTD, à chaque objectif sont associés des critères, des indicateurs et des paramètres d'évaluation. Le tableau 50 présente un extrait de l'arborescence proposée dans la méthodologie L-BAT (annexe 9).

**Tableau 50: extrait de l'arborescence pour l'évaluation des techniques au regard des MTD [Cikankowitz, 2008]**

Objectifs	Sous-objectifs	Critères	Indicateurs	Paramètres
Performances environnementales	Réduire à la source	Maîtrise des consommations	Consommation d'eau	Débit, quantité d'eau par m <sup>2</sup> de surface traitée, volume d'eau utilisée
			Consommation d'énergie	Quantité utilisée, puissance, ampérage/dm <sup>2</sup>
			Consommation de matières premières	Quantité utilisée (kg/m <sup>2</sup> de surface traitée), flux de matière perdue

De plus, l'étude des considérations menée par les différents travaux de recherche présentés précédemment a permis de leur associer des critères et indicateurs d'évaluation. Le tableau 51 en présente un extrait (annexe 10).

**Tableau 51: Association des 12 considérations aux critères et indicateurs d'évaluation des MTD [Cikankowitz, 2008]**

CRITERES	INDICATEURS	Considerations IPPC
<b>Maîtrise des consommations</b> Capacité à réduire les volumes Capacité à utiliser des consommables ecoefficaces	Consommation d'eau	[C9] (C9-b)
	Consommation d'énergie (combustible fossile et électricité)	
	Caractéristiques des Matières Premières et consommables	
<b>Maîtrise des nuisances</b>  Capacité à limiter les nuisances	Niveau de bruit	[C10]
	Niveau d'odeur	
	Niveau de nuisance olfactive	
	Nuisance visuelle	
<b>Pratiques de production plus propre</b> peu coûteuses -  <b>Efficacité des procédés</b>	Contrôle des intrants (matières premières et produits consommables)	[C9] [C1] [C3] [C10]
	Entrainement (l/m²)	
	Bonne utilisation des locaux ?	
	L'atelier est il encombré ? (gestion des stockage)	
	Rapport de dilution (qualité des rinçages)	
	Niveau de gestion des bains --> surdosage ?	[C2]
	Gestion des flux résiduaux	
	Niveau de prolongation de la vie utile des bains qui s'épuisent (durée de vie des bains)	[C3]

Ainsi, l'évaluation d'une technique au regard des MTD se base sur le renseignement des paramètres qui permettent d'évaluer les indicateurs via des relations mathématiques. Ces indicateurs renseignent les critères qui permettent de répondre aux objectifs des MTD.

### II.3) La méthode Zéro Plus

La méthode Zéro Plus développée dans le cadre du projet ZéroPlus (projet LIFE Environnement LIFE05 ENV/E/000256 s'inspire directement de la méthodologie théorique de Cikankowitz (2008) présentée précédemment. L'objectif de cette méthodologie est de proposer un outil d'évaluation de techniques par rapport aux performances d'une technique de référence qui peut être une MTD.

Ainsi, elle renforce cette méthodologie en complétant les critères de performance économique et en explicitant les considérations par des indicateurs de comparaison de techniques [Zéro

Plus, 2009]. Le tableau 52 présente un extrait du tableau de description des liens catégories/considérations/indicateurs. Le tableau complet est en annexe 11.

**Tableau 52: Catégorie, considérations de l'annexe IV de l'IPPC et leurs indicateurs adaptés au secteur du traitement de surfaces**

Catégorie	Considérations de l'annexe IV de l'IPPC	Indicateurs
Critère environnemental	l'utilisation de dispositif produisant peu de déchet (C1)	% de déchet solide généré par rapport au procédé actuel
		% de déchet contenant des substances dangereuses par rapport au procédé actuel
		% d'effluents aqueux pollués engendrés par rapport au procédé actuel
	l'utilisation de substances moins dangereuses (C2)	% de la dangerosité et de la quantité des substances utilisées par rapport au procédé actuel
	la récupération et le recyclage des substances émises et utilisées dans le procédé et les déchets, le cas échéant (C3)	% d'eau réutilisée ou recyclée par rapport au procédé actuel % de substances dangereuses réutilisées ou recyclées par rapport au procédé actuel

En outre, elle propose une échelle d'évaluation des indicateurs environnementaux comme présenté dans le tableau 53.

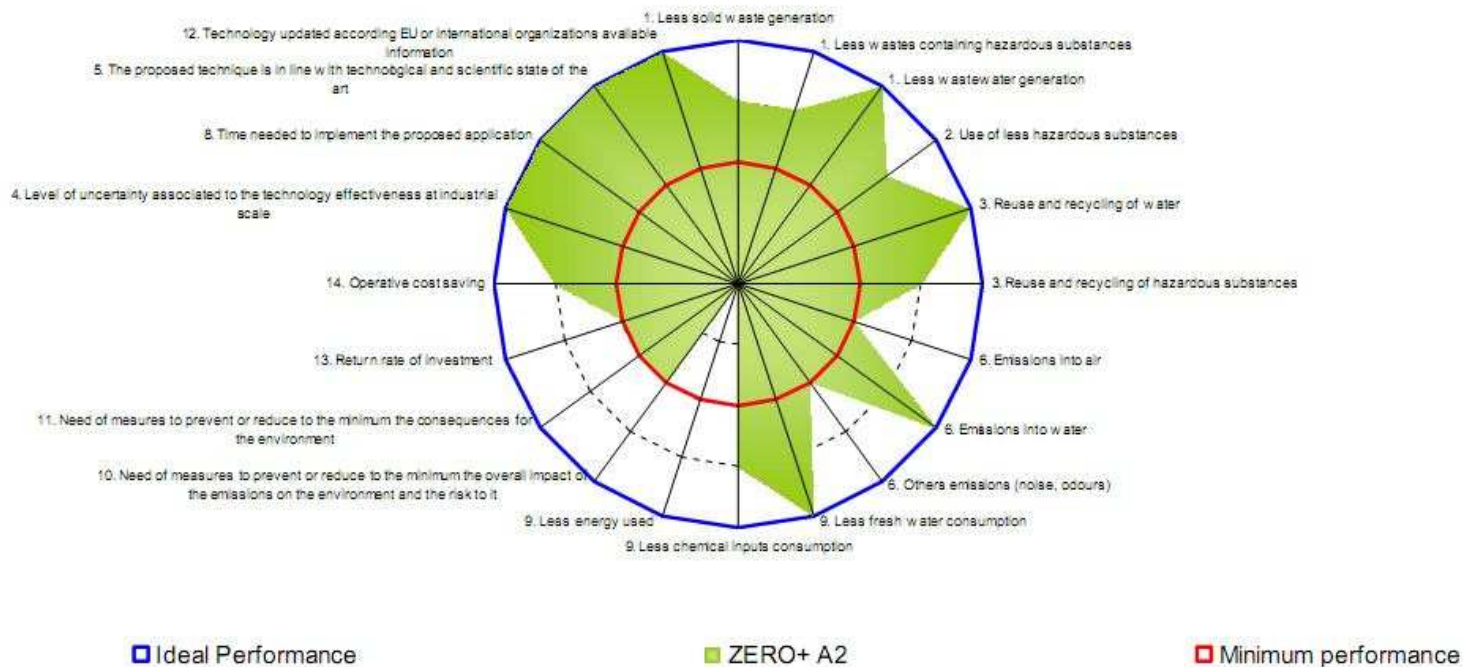
**Tableau 53: Echelle d'évaluation des indicateurs environnementaux de la méthodologie utilisée**

Note	+2	+1	0	-1	-2
Evaluation	Très positif	Positif	Neutre	Négatif	Très négatif

Grâce à l'utilisation d'une méthode d'analyse multicritères, le profil de la technologie peut être définie au regard des indicateurs et des considérations.

L'évaluation de chaque critère est ensuite représentée sur un radar (figure 79). Il permet de visualiser le **profil** de la technique candidate aux performances des Meilleures Techniques Disponibles (MTD) par rapport à la technique de référence.

## ZERO+ A2d indicator's performance in order to apply the IPPC's Annex 4 considerations



**Figure 79: Exemple de représentation radar des performances environnementales d'une technique par la méthode ZéroPlus**

### II.4) La méthodologie proposée

La méthodologie d'évaluation utilisée s'appuie donc sur la base de référence à l'évaluation des performances environnementales développée par Cikankowitz (2008) et sur la méthodologie ZéroPlus (2009). L'objectif étant l'évaluation du procédé de valorisation des boues d'hydroxydes métalliques, nommé Val-Boue, comme Meilleure Technique Disponible.

La structure de l'arborescence utilisée pour notre méthodologie d'évaluation est alors divisée en 4 rubriques :

- les objectifs MTD définis par la méthodologie L-BAT : environnement, risques / sécurité, performance technique et faisabilité économique.
- l'identification des sous-objectifs et des critères répondant plus précisément à ces objectifs

- l'association des 12 considérations de l'IPPC pour chaque critère identifié et,
- l'identification des indicateurs permettant d'évaluer précisément le procédé.

Afin de pouvoir comparer des procédés ayant des fonctionnements différents, il n'est pas possible de présenter une évaluation sur la base de paramètres ou de variables de fonctionnement (évaluation quantitative). Ainsi, l'évaluation se fera via le renseignement des critères (évaluation qualitative).

Les 12 considérations n'étant pas toutes pertinentes pour notre étude, nous avons sélectionné les suivantes :

- C1. utilisation de techniques produisant peu de déchets
- C2. utilisation de substances moins dangereuses
- C3. développement des techniques de récupération et de recyclage des substances émises et utilisés dans le procédé et des déchets, le cas échéant
- C4. procédés, équipements ou modes d'exploitation comparables qui ont été expérimentés avec succès à une échelle industrielle
- C5. progrès techniques et évolution des connaissances scientifiques
- C6. nature, effets et volume des émissions concernées
- C8. durée nécessaire à la mise en place d'une meilleure technique disponible
- C9. consommation et nature des matières premières (y compris l'eau) utilisées dans le procédé et l'efficacité énergétique

Les considérations C7 (dates de mises en service des installations nouvelles ou existantes) et 12 (informations publiées par la commission en vertu de l'article 16 paragraphe 2 ou par des organisations internationales) ne peuvent être prise en compte étant donné que le procédé Val-Boue est un procédé innovant qui n'a pas encore été mis en place et qu'aucune information à son sujet est publiée.

Les considérations C10 (nécessité de prévenir ou de réduire à un minimum l'impact global des émissions et des risques sur l'environnement) et C11 (nécessité de prévenir les accidents et d'en réduire les conséquences sur l'environnement) concernent les conséquences du procédé sur l'environnement en termes de risques et d'accidents ce qui ne peut être étudié car le procédé n'a pas encore été exploité à l'échelle industrielle.



Pour compléter la définition des MTD, quatre nouvelles considérations ont été ajoutées [Zero Plus, 2009] :

- C13. retour sur investissement
- C14. réduction des coûts (MP, traitement des déchets, etc.),
- C15. réduction des coûts de maintenance et d'entretien et,
- C16. réduction des coûts de non-conformité.

Le tableau 54 présente l'arborescence utilisée.

**Tableau 54: Présentation de la base d'évaluation des techniques au regard des MTD**

Objectifs MTD	Sous-objectifs ☐critères		Identification des considérations de l'IPPC	Indicateurs
Prévenir et limiter les impacts environnementaux	Maîtrise des consommations + valorisation	Eau	C3 : Développement des techniques de récupération et de recyclage des substances émises et utilisées dans le procédé et des déchets, le cas échéant	% de l'eau réutilisée ou recyclée par rapport au procédé actuel (taux de recyclage)
			C9 : Consommation et nature des matières premières (y compris l'eau) utilisées dans le procédé et efficacité énergétique	% de réduction de la consommation d'eau comparé au procédé actuel
		Energie	C9 : Consommation et nature des matières premières (y compris l'eau) utilisées dans le procédé et efficacité énergétique	% de variation de la quantité d'énergie utilisée comparé au procédé actuel
		réduction des pertes de produits chimiques par entraînement	C9 : Consommation et nature des matières premières (y compris l'eau) utilisées dans le procédé et efficacité énergétique	% de réduction de la consommation de produits chimiques comparé au procédé actuel
	Traitement des rejets (VLE)	effluents liquides	C6 : Nature, effets et volume des émissions concernées	% des émissions dans l'eau par rapport au procédé actuel
		déchets solides (DND, DD, etc.)	C1 : Utilisation de techniques produisant peu de déchets	% de réduction (écart) des déchets solides produits comparé au procédé usuel (ou par rapport à une référence ou un objectif défini en interne)
				% de variation (écart) des déchets contenant des substances dangereuses comparé au procédé usuel (ou par rapport à une référence ou un objectif défini en interne)
	Traitement des rejets (valorisation interne et valorisation externe)	C3 : Développement des techniques de récupération et de recyclage des substances émises et utilisées dans le procédé et des déchets, le cas échéant	% de valorisation des sous-produits (taux de valorisation externe)	
			% de récupération/réutilisation sur place (taux de valorisation interne)	
	Surveillance des rejets	C6 : Nature, effets et volume des émissions concernées	Existe-t-il des modes de surveillance de rejets comme prévu par la réglementation ?	
Performance technique (mise en ☐uvre)	Maintenir, améliorer la productivité		y-a-t-il une amélioration en terme de rendement de l'installation + amélioration de la qualité du produit ?	

	Facilité de mise en <input type="checkbox"/> uvre		C8 : Durée nécessaire à la mise en place d'une meilleure technique disponible	Y-a-t-il des améliorations notables en termes de facilité de mise en <input type="checkbox"/> uvre comparé au procédé actuel ?
	Simplicité de fonctionnement			Y-a-t-il des améliorations notables en termes de simplicité de fonctionnement ?
	Simplicité de maintenance			Y-a-t-il des améliorations notables en termes de simplicité de maintenance ?
	Fiabilité		C4 : Procédés, équipements ou modes d'exploitation comparables qui ont été expérimentés avec succès à une échelle industrielle	Est-ce que la technique est plus fiable ou aussi fiable que le procédé actuel ? Y-a-t-il des améliorations en terme de fiabilité ?
	Anticipation face à l'évolution des contraintes réglementaires			Est-ce que la technique prend en compte les possibles évolutions de la réglementation ?
	Expérience et savoir-faire industriel		C5 : Progrès techniques et évolution des connaissances scientifiques	Est-ce que la technique choisie prend en compte les progrès technologiques et les évolutions des connaissances scientifiques ?
Faisabilité économique	Fiabilité économique	retour sur investissement	C13 : retour sur investissement	Est-ce que le nouveau procédé a un retour sur investissement viable ? (< 3 ans ?)
		économie des intrants	C14 : réduction des coûts (MP, traitement des déchets, etc.)	% de réduction des coûts des intrants comparé au procédé actuel
		économie du coût des traitements	C14 : réduction des coûts (MP, traitement des déchets, etc.)	% de réduction des coûts des traitements comparé au procédé actuel
		maintenance et entretien (en cas d'arrêt de production, accidents, etc.)	C15 : réduction des coûts de maintenance et d'entretien	% de réduction des coûts de maintenance et d'entretien comparé au procédé actuel
		non-conformité	C16 : réduction des coûts de non-conformité	% de réduction des coûts de non-conformité
Prévenir les risques	produits chimiques, substances dangereuses, etc.		C2 : utilisation de substances moins dangereuses	% de variation de la quantité et la dangerosité des substances par rapport à l'actuel procédé (ou taux de dangerosité des substances) --> identification des phrases de risque --> niveau de toxicité de la substance
			C3 : Développement des techniques de récupération et de recyclage des substances émises et utilisées dans le procédé et des déchets, le cas échéant	% de substances dangereuses réutilisés ou recyclés par rapport au procédé actuel

A partir de l'analyse de ces critères et de ces indicateurs auxquels ont été juxtaposées les douze considérations de l'IPPC (tableau 51), nous nous proposons de comparer et d'évaluer qualitativement les performances des deux procédés aux performances des MTD.

Ce cadre de référence facilite la comparaison et l'évaluation des procédés en MTD. Le mode d'évaluation se base sur le système de notation (décrit par le tableau 54) suivant :

- une note positive « ++ » indiquant une très bonne performance par rapport au procédé de référence
- une note positive « + » indiquant une bonne performance par rapport au procédé de référence
- une note neutre « 0 » indiquant aucun changement dans le niveau de performance par rapport au procédé de référence
- une note négative « - » indiquant une baisse de performance significative par rapport au procédé de référence
- une note négative « -- » indiquant une baisse de performance très significative par rapport au procédé de référence

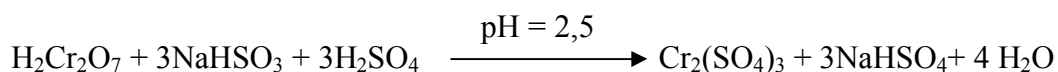
Finalement, la méthodologie développée dans cette thèse permet d'évaluer précisément mais de façon qualitative les performances d'un procédé à celles d'un procédé de référence. Il permet de se focaliser sur le procédé plutôt que sur l'ensemble de l'outil de production comme la méthodologie L-BAT le propose actuellement. Elle est donc un complément et un renforcement de cette dernière. Nous appellerons donc notre méthodologie **Focus L-BAT**.

### III) Description des procédés

#### III.1) Description du procédé de déchromatation physico-chimique

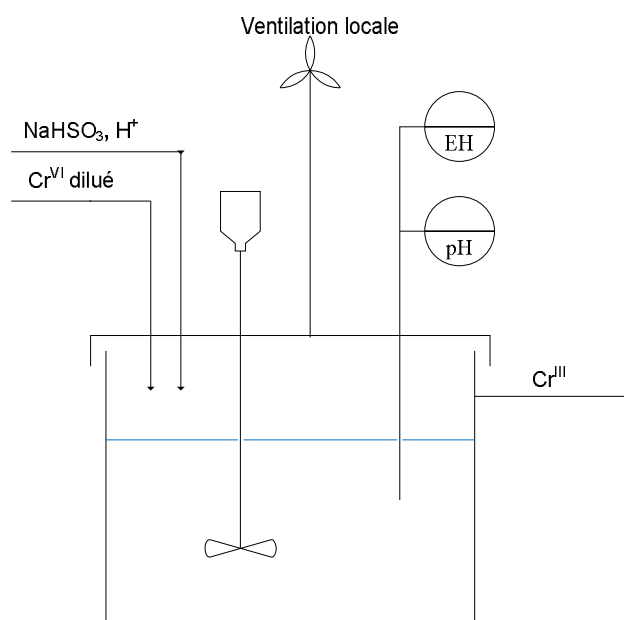
La **déchromatation** consiste à réduire en milieu acide le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  (composé très toxique) sous forme de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  par exemple en  $\text{Cr}^{\text{III}}$  (composé moins toxique). Ce  $\text{Cr}^{\text{III}}$  peut ensuite être précipité avec les autres métaux présents dans les eaux usées lors de l'étape de précipitation afin de former les boues d'hydroxydes métalliques (figure 13, partie I chapitre VI).

Le réducteur le plus couramment utilisé est le bisulfite de sodium ; les autres étant l'anhydride sulfureux  $\text{SO}_2$ , le sulfite de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , le pyrosulfite de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  et l'hydrosulfite de sodium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . La réaction mise en jeu est la suivante :



Afin de réaliser cette déchromatation, le pH du milieu réactionnel est abaissé à 2,5 avec de l'acide sulfurique. Ceci permet de rendre la réduction pratiquement instantanée. Cependant, la vitesse de réaction diminue rapidement lorsque le pH augmente et à pH 3,5, le seuil critique est atteint. Le temps de réaction est donc fonction du pH et peut varier de 5 à 15 minutes.

Le procédé de déchromatation peut être représenté de manière schématique par la figure 80 [SITS, 2002].



**Figure 80: Représentation schématique du procédé de déchromatation**

Les **avantages de ce procédé** sont les suivants [SITS, 2002] :

- l'approvisionnement et stockage,
- la mise en œuvre de pompes, éjecteurs, électrovannes permettant une maîtrise totale du procédé,
- la régulation par mesure de pH et EH (automatisation),
- la maîtrise du procédé,
- la conformité aux seuils de rejet (procédé bien connu et utilisé couramment),

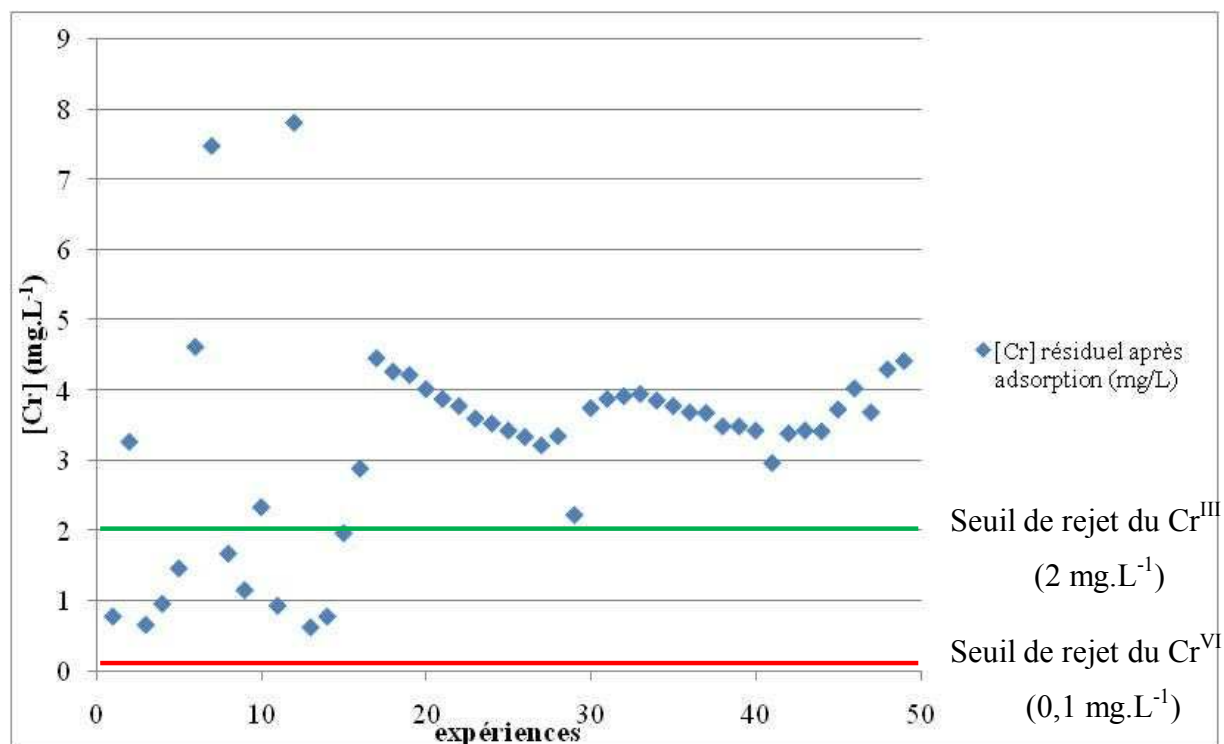
- le coût du traitement.

Néanmoins, il a **quelques inconvénients** [SITS, 2002] :

- un apport de salinité résiduelle,
- l'utilisation de réactifs chimiques (bisulfite de sodium et acide sulfurique),
- un ajustement du pH à une valeur inférieure à 2,5 ,
- une nécessité de ventiler les réservoirs de stockage et les réacteurs (vapeurs toxiques et corrosives),
- pas de recyclage de l'eau possible en sortie de la déchromatation.

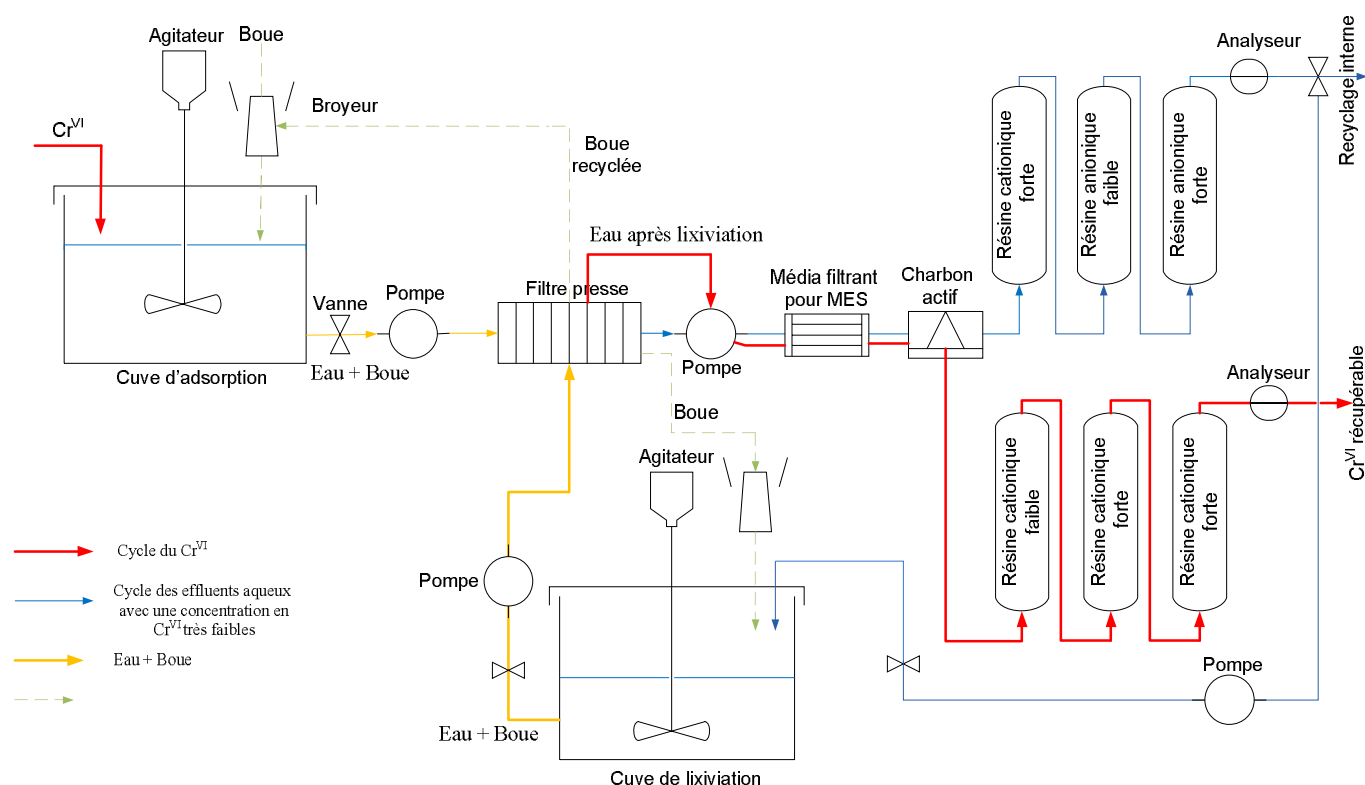
### III.2) Description du procédé Val-Boue

Notre procédé consiste à éliminer partiellement ou totalement l'étape de déchromatation lors du traitement des effluents aqueux industriels dans la station d'épuration. En effet, **nous proposons d'utiliser les boues produites par la STEP comme adsorbant de polluant**. Ce procédé consiste à mettre en suspension de la boue d'hydroxyde polymétallique dans une cuve contenant des effluents industriels contaminés par le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Ce mélange est placé sous agitation et sans ajustement du pH. En sortie de ce traitement, les effluents aqueux peuvent être dirigés directement vers la cuve de précipitation afin d'éliminer les métaux lourds obtenus après dissolution partielle de la boue du fait de l'acidité de la solution de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Les résultats expérimentaux d'adsorption récapitulés par la figure 84 montrent que la quantité de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  industriel est pour une majorité d'essais supérieure au seuil réglementaire de l'arrêté ministériel du 30 juin 2006.



**Figure 81: Comparaison des résultats obtenus après adsorption aux seuils de rejet énoncés dans l'arrêté du 30 juin 2006**

Les résultats d'adsorption présentés sur la figure 81 ont été obtenus lors de ce projet de recherche sans prendre en compte précisément les conditions expérimentales. Malgré les bonnes performances du procédé Val-boue montrées précédemment, la figure 81 permet de mettre en lumière que des techniques de finition sont nécessaires pour pouvoir se conformer aux seuils de rejet de l'arrêté ministériel du 30 juin 2006. Ainsi, ce procédé pourrait être complété par exemple par un module de résines échangeuses d'anions afin d'éliminer le Cr<sup>VI</sup> encore présentes dans les effluents. Ce complément permettrait d'éliminer totalement le Cr<sup>VI</sup> sans ajouter l'étape de déchromatation. La figure 82 propose une filière complète du traitement du Cr<sup>VI</sup>.



**Figure 82: Représentation schématique possible de notre procédé**

La représentation schématique proposée (figure 82) montre que ce procédé est composé de deux cuves agitées (cuves d'agitation et cuve de lixiviation), d'un filtre presse, de pompes et de résines échangeuses d'ions. Les seuls composants nécessaires en plus du matériel usuel sont des analyseurs et des broyeurs pour la boue. Le matériel utilisé pour l'étape d'adsorption et de lixiviation est identique. Il est donc concevable d'imaginer pour une utilisation en batch que ces deux processus soient réalisés dans une même et seule cuve. Ces étapes peuvent s'alterner en fonction des besoins de la STEP. Cependant, pour plus de lisibilité, ces deux étapes sont présentées de manière indépendante. Les résines présentes dans le procédé Val-Boue permettent d'éliminer les concentrations résiduelles de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  pour les résines anioniques et de métaux lourds ( $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\square$ ) pour les résines cationiques.

**Les avantages de ce procédé** sont les suivants :

- aucun réactif chimique utilisé sauf pour la régénération des résines (acide sulfurique et soude),
- la mise en œuvre de pompes, éjecteurs, électrovannes,
- aucune régulation forcée du pH,
- la réutilisation de l'eau traitée dans l'outil de production,



- la réutilisation du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  n'ayant pas réagi,
- la valorisation interne d'un déchet de l'entreprise (BHpM)
- la réduction des coûts de traitement externe des déchets solides (BHpM),
- le coût du traitement.

**Néanmoins, il a quelques inconvénients :**

- un procédé innovant n'ayant pas encore fait ses preuves à l'échelle industrielle,
- une modification de la structure de la STEP,
- une consommation d'énergie (pompes, agitateurs, broyeurs, etc).

#### **IV) Evaluation qualitative des performances environnementales du procédé Val-Boue par rapport au procédé classique de déchromatation**

L'évaluation qualitative que nous proposons compare les caractéristiques **du procédé Val-Boue** au procédé de déchromatation physico-chimique. Afin de réaliser cette étude, **le procédé de déchromatation est pris comme procédé de référence** car son efficacité est connue [BREF STM, 2005 ; p 387 et p 431-432].

La comparaison des deux procédés suit la méthodologie développée et proposée dans le cadre de cette thèse (chapitre II.4 partie IV). Elle repose sur les quatre objectifs d'évaluation de la performance des techniques au regard des performances des MTD. De plus, nous renseignerons les critères et indicateurs d'évaluation définis dans le Tableau 54.

**La performance de Val-Boue est alors évaluée au travers de quatre objectifs :**

- prévenir et limiter les impacts environnementaux,
- prévenir les risques.
- performance technique (mise en œuvre), et
- faisabilité économique.

#### IV.1) objectif « prévenir et limiter les impacts environnementaux »

Contrairement à la déchromatation classique, le **procédé Val-boue** permet, comme le montre la figure 82, de **valoriser le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  comme matière première secondaire** et d'**utiliser les boues produites** en station d'épuration physico-chimique in situ comme adsorbant du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . De plus, l'étape de lixiviation pourrait avoir l'avantage d'utiliser les boues produites plusieurs fois en tant qu'adsorbant. Grâce aux résines échangeuse d'ions, l'eau obtenue en sortie du procédé est de bonne qualité pour des applications internes comme des eaux de rinçage ou encore comme eau utilisable dans la phase de lixiviation. Par conséquent, **le procédé permet de réduire voire de supprimer les émissions dans l'eau tout en réduisant les besoins en eau de l'industriel** (matière première). Par ailleurs, le fait de ne pas réduire le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  en  $\text{Cr}^{\text{III}}$  présente l'intérêt de **ne pas générer plus de boues (déchets solides) que la déchromatation**. Cependant, le procédé Val-Boue augmente la quantité de substances dangereuses dans les boues en raison de l'étape d'adsorption. Ainsi, lorsque les boues ne pourront plus être utilisées en tant que piègeur de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , le déchet résultant de notre procédé aura un niveau de dangerosité plus important que celui issu de la déchromatation. **Cette matrice boue /  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  pourra être utilisée dans l'étape de lixiviation pour récupérer et recycler une partie du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  piégé et la boue chargée en polluant pourrait être utilisée dans d'autres secteurs industriels comme par exemple dans la cimenterie ou dans les céramiques**. Un des plus grands atouts du procédé Val-Boue est donc de **supprimer totalement l'utilisation de bisulfite de sodium dans le traitement de surfaces**.

Selon la conception du procédé (une cuve d'adsorption et une cuve de lixiviation ou une seule et même cuve pour ces deux étapes), la consommation d'énergie peut légèrement varier. En effet, si une seule cuve est utilisée alors l'utilisation de deux broyeurs et de deux agitateurs n'est pas nécessaire. Dans ce cas, la consommation énergétique de Val-Boue devrait être légèrement supérieure à celle de la déchromatation du fait de l'utilisation du broyeur. Par contre, si deux cuves sont utilisées, il se pourrait alors que la consommation énergétique soit supérieure au procédé de référence. Cependant, ce surplus de consommation énergétique n'induirait pas forcément une dépense financière pour l'entreprise étant donné que le matériel utilisé n'est pas très énergivore.

Grâce à l'utilisation de résines, le procédé Val-boue permet de recycler la totalité de l'eau qui contenait le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  pour des utilisations internes comme pour des bains de rinçage et pour l'alimentation en eau de l'étape de lixiviation qui ne nécessite pas forcément une eau d'une

bonne qualité même si avec les modules de résines échangeuses d'ions, l'eau peut être utilisée pour d'autres applications du fait de sa bonne qualité. De ce fait, une réduction significative de la consommation en eau de l'entreprise serait enregistrée.

Les analyseurs en sortie des résines échangeuses d'ions permettent de s'assurer de la qualité des eaux qui sont réutilisées par la suite.

#### **IV.2) objectif : « prévenir les risques »**

Notre procédé permet de supprimer totalement l'utilisation du bisulfite de sodium ce qui induit une baisse de dangerosité des produits utilisés et des risques associés (irritant, allergène). Quant à l'acide chromique, utilisé pour le chromage, il peut être récupéré grâce à l'étape de lixiviation. Le montage proposé utilise des résines cationiques et anioniques favorisant d'une part l'obtention d'une solution de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  et d'autre part l'obtention d'une eau propre. Cette dernière peut être utilisée après une étape concentrant la solution obtenue en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ .

#### **IV.3) objectif : « faisabilité économique »**

Le matériel utilisé pour le procédé Val-Boue n'est pas du matériel spécifique. En effet, notre procédé est constitué par une association de cuves (dans le cas de l'utilisation de deux cuves), de pompes, d'une filtre presse, de broyeurs, d'agitateurs, d'analyseurs (détecteurs de métaux lourds en solution) et de résines échangeuses d'ions. Les matériels les plus onéreux à l'investissement sont *a priori* les analyseurs pour les métaux en solution et les broyeurs. Il est de ce fait possible de considérer que le procédé Val-boue est viable. De plus, le grand intérêt de ce procédé est de n'utiliser que de l'eau et les boues produites en STEP. Ceci induit une baisse significative des coûts des intrants ( $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , acide sulfurique et bisulfite de sodium). Quant au coût de traitement des déchets, il peut être compensé par le recyclage du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  n'ayant pas réagi lors du chromage. Cependant, il se pourrait que le fait d'utiliser de la boue conduise à une hausse des coûts de maintenance et d'entretien. En effet, le changement de phase d'un procédé (de la phase liquide à la phase solide-liquide) peut engendrer des problèmes de maintenance et d'entretien (colmatage par la boue par exemple) qui n'existe pas pour un procédé en phase liquide. En outre, notre procédé Val-Boue, nécessitant plus de matériel à son

bon fonctionnement comparé à la déchromatation, peut induire une hausse des coûts mais permet grâce aux résines d'être conforme. Ceci s'explique par le fait que le procédé de déchromatation n'est composé que d'une cuve, d'un agitateur et d'une ventilation.

**Notre procédé est innovant** ; il n'a pas encore fait l'objet de plusieurs applications en milieu industriel. Par conséquent, par manque de données, nous ne pouvons pas évaluer la performance économique de ce procédé. Cependant, de part la simplicité de ce procédé, **nous pouvons émettre l'hypothèse que ce procédé est économiquement viable.**

#### IV.4) objectif « performance technique »

Le procédé Val-Boue ne participe pas à la réduction du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  en  $\text{Cr}^{\text{III}}$ . Par conséquent, la production de boue d'hydroxydes métalliques est diminuée significativement. En outre, ce procédé n'est pas aussi facile à mettre en œuvre que le procédé de déchromatation (procédé simple composé d'une cuve, d'un agitateur, de pompes, d'une régulation pH et d'une ventilation locale). Par ailleurs, ajoutons que le procédé Val-Boue est simple de fonctionnement et ne nécessite aucune formation supplémentaire du personnel. Cependant, le fait de fonctionner en phase solide  $\rightarrow$  liquide peut compliquer la maintenance par rapport à un procédé en phase liquide.

Le procédé Val-Boue est fiable mais est extrêmement dépendant de la quantité de la boue mise en suspension ainsi que de sa granulométrie. De ce fait, cette technique prend en compte l'évolution de la réglementation car pour améliorer ses performances, il suffit de modifier le paramètre influençant le plus l'élimination du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  : la masse de boue, comme cela a été démontré dans la partie III de ce manuscrit relative aux résultats. Finalement, le procédé Val-Boue prend en compte les progrès technologiques ainsi que les évolutions des connaissances scientifiques puisqu'il est **une voie alternative de valorisation des boues d'hydroxydes métalliques.**

## V) Synthèse et Conclusion

Le tableau 55 résume les performances de ce procédé par rapport au procédé de référence : la déchromatation. Il montre que l'évaluation du procédé Val-Boue est composée de 8 « ++ », 8 « + », 1 « 0 », 4 « - », 2 « -- » et 1 NC (Non Concerné). Comme nous pouvons l'observer,

L'évaluation montre que le procédé Val-Boue pourrait être une MTD étant donné qu'il propose 67 % d'avantages en plus que la déchromatation classique.

Cependant, malgré ces résultats probants, ce procédé ne peut pas être, pour le moment, qualifié de MTD car il n'a pas été éprouvé en milieu industriel. Dans le cadre de cette thèse, **notre procédé peut être assimilé à une technique émergente candidate aux meilleures techniques disponibles pour le BREF STM.**

**Tableau 55: Evaluation du procédé Val-Boue au regard des MTD**

Objectifs MTD	Sous-objectifs □ critères		Identification des considérations de l'IPPC	Notation de Val-Boue
Prévenir et limiter les impacts environnementaux	Maîtrise des consommations + valorisation	Eau	C3	++
			C9	+
		Energie	C9	-
		réduction des pertes de produits chimiques par entraînement	C9	NC
	Traitement des rejets (VLE)	effluents liquides	C6	++
		déchets solides (DND, DD, etc.)	C1	+
	Traitement des rejets (valorisation interne et valorisation externe)		C3	--
				+
	Surveillance des rejets		C6	+
Performance technique (mise en □uvre)	Maintenir, améliorer la productivité			++
	Facilité de mise en □uvre		C8	-
	Simplicité de fonctionnement			0
	Simplicité de maintenance			-
	Fiabilité		C4	-
	Anticipation face à l'évolution des contraintes réglementaires			+
	Expérience et savoir-faire industriel		C5	++
Faisabilité économique	Fiabilité économique	retour sur investissement	C13	+
		économie des intrants	C14	++
		économie du coût des traitements	C14	+
		maintenance et entretien (en cas d'arrêt de production, accidents, etc.)	C15	--
		non-conformité	C16	++
Prévenir les risques	produits chimiques, substances dangereuses, etc.		C2	++
			C3	++

NC : non concerné



## **CONCLUSION ET PERSPECTIVES**





## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le secteur du traitement de surfaces est une activité produisant une pollution aqueuse importante souvent composée de dérivés du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  et des déchets solides en grande quantité : **les boues d'hydroxydes polymétalliques**. De ce fait, il est soumis à une réglementation très stricte notamment en termes d'émission de métaux en solution. L'une des conditions les plus contraignantes concerne le rejet de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  dans le milieu naturel à cause de la grande toxicité de ce composé pour l'Environnement et pour l'Homme. La directive IPPC a imposé aux installations industrielles telles que le traitement de surfaces de mettre en œuvre des techniques ayant des performances équivalentes aux MTD de référence. Ceci implique, entre autre, que les industriels concernés doivent adopter une stratégie de prévention de la pollution pour limiter la quantité importante de déchets générés.

Les déchets engendrés par cette activité sont d'une part des effluents aqueux chargés principalement de métaux lourds et, d'autre part, des déchets solides : les boues d'hydroxydes métalliques.

Malgré l'existence de voies de valorisation pour certaines boues caractéristiques (hydrométallurgie, pyrométallurgie, ), les boues d'hydroxydes polymétalliques (BHpM) ayant des teneurs en métaux à faible valeur ajoutée ne sont pas concernées par ces filières. La seule voie les concernant est l'enfouissement dans des centres CSDU.

Ce travail de recherche a consisté à **proposer une voie alternative de valorisation de ces boues en tant que piègeur de polluant**. Cette hypothèse a été posée suite à une constatation simple : lors de l'étape de précipitation des métaux en solution par de la soude à pH constant, la production de boues d'hydroxydes métalliques **pourrait engendrer la formation de phase d'hydroxydes doubles lamellaires au sein de la boue**. Ces HDL ayant de grande capacité d'adsorption, il serait alors possible que ces derniers confèrent à ces boues leurs propriétés, en partie ou en totalité, et en particulier celle de sorption pour piéger le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ .

Les résultats obtenus avec les boues peuvent apparaître surprenants car leur formation provient d'un milieu aqueux de compositions complexes et variables (plusieurs métaux lourds en suspension, des composés organiques, ) selon l'activité de l'entreprise. Cependant, le mode de production des boues est similaires à celui des HDL (précipitation à pH constant). Donc, si les BHpM sont considérées comme des hydroxydes doubles lamellaires alors les taux d'élimination du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  obtenus

ne sont plus surprenants. En effet, les HDL sont similaires à des argiles anioniques qui, comme toutes argiles, sont des adsorbants. Ainsi, les boues industrielles ont une capacité importante à éliminer le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  (jusqu'à 95 %) selon les conditions expérimentales. L'**étude cinétique** effectuée a démontré que la composition chimique de la boue, la masse de boue et la concentration initiale en polluant **n'influence pas la cinétique de sorption**. Seule la masse de boue en suspension dans 25 mL de solution est importante et à partir de 500 mg de boue, des rendements de 95 % sont obtenus en 20 minutes de mise en contact.

Le mécanisme d'adsorption des boues a été identifié comme un mécanisme de chimisorption (isotherme de type L).

Des tests de lixiviation ont été menés sur des boues à l'état naturel et encapsulée. Il s'est avéré que la boue (brute ou encapsulée) désorbe au minimum 20% du Cr adsorbé et peut relarguer jusqu'à 50 %.

Au cours de cette étude, il a été impossible de déterminer avec certitude la présence d'hydroxydes doubles lamellaires dans la boue par l'analyse de diffraction X. En effet, il a été montré que les boues d'hydroxydes polymétalliques et les HDL présentent **des structures plus ou moins amorphes rendant l'identification par diffraction des rayons X très difficile**.

Malgré l'absence de validation de l'hypothèse de la présence d'HDL dans la boue, des expériences similaires à celles effectuées sur la boue ont été conduites. Il s'avère que les HDL synthétisés conduisent à éliminer 95 % du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  en solution pour 500 mg d'HDL. Il a été montré que l'adsorption sur des hydroxydes doubles lamellaires correspond à de la chimisorption (isotherme de type L la plupart du temps). La différence majeure de résultats entre ces deux composés est obtenue pour leur capacité à lixivier le Cr adsorbé. **Il s'avère que les HDL désorbent peu (seulement 10 %) contrairement à la boue**.

La similarité des résultats d'adsorption obtenus sur les boues d'hydroxydes métalliques et sur les hydroxydes doubles lamellaires peut **nous laisser penser qu'il existe au sein de ces boues, des phases HDL malgré l'absence d'identification de ces phases par diffraction des rayons X**.

Ce projet de recherche a permis de développer une nouvelle voie de valorisation des boues d'hydroxydes polymétalliques grâce à l'analyse de différents paramètres (masse de boue, température, granulométrie, etc.). Les résultats obtenus étant encourageants, **nous nous sommes**

**intéressés à évaluer notre procédé comme Meilleure Technique Disponible en le comparant aux performances du procédé de déchromatation.** En effet, la législation environnementale actuelle impose aux industries concernées par la directive européenne IPPC d'utiliser des meilleures techniques disponibles ou des techniques ayant des performances équivalentes. Pour ce faire, les industriels doivent s'appuyer sur les 12 considérations de l'IPPC. Notre démarche d'évaluation s'inscrit également dans cette optique.

La méthodologie **Focus L-BAT** proposée est composée de 20 critères et de 12 indicateurs adaptés à notre procédé Val-Boue. **Le mode adopté d'évaluation est de type qualitatif.** Il est basé sur une échelle à 5 niveaux (« ++ », « + », « 0 », «-» ou « --»). De façon globale, les performances de notre procédé se révèlent meilleures que le procédé de déchromatation en termes de risques (produits chimiques, substances dangereuses), d'impacts environnementaux (traitements des rejets en valorisation interne et externe, maîtrise des consommations et valorisation (eau et réduction des pertes de produits chimiques par entraînement), traitement des rejets (VLE) pour les effluents liquides)) et économique (économie des intrants et du coût de traitement). Ainsi, les résultats obtenus par l'utilisation de Focus L-BAT aboutissent à la conclusion que **notre procédé peut être qualifié uniquement de technique émergente candidate aux MTD du BREF STM car il n'a pas encore été éprouvé industriellement.**

Cette démarche, **Focus L-BAT**, présente l'avantage d'être simple mais non simpliste pour une utilisation à l'échelle d'une installation. Par ailleurs, cette **méthode apporte à l'industriel les moyens de comparer et d'évaluer qualitativement les performances de son procédé aux performances des MTD.** Il est également en mesure d'avoir une meilleure connaissance et maîtrise de son système de production. Plus encore, il gère ainsi la traçabilité de ses données.

De plus, au niveau européen, cette **démarche pourrait être pertinente pour sélectionner des techniques MTD à introduire dans le BREF STM.** Néanmoins, pour être utilisé à tous niveaux (industriels, administration nationale et européenne), cette démarche nécessite de faire ses preuves afin d'être reconnue.

Malgré ses avantages, le procédé Val-Boue présente **quelques inconvénients** :

- une dissolution partielle de la boue

- une élimination du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  non totale : en effet, il reste toujours un peu de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  dans les effluents aqueux après adsorption, ces teneurs sont supérieures aux seuils de rejet prescrit par l'arrêté ministériel du 30 juin 2006

- une capacité de lixiviation importante pouvant être supérieure à 50%

Deux de ces inconvénients peuvent être palliés. En effet, les concentrations résiduelles en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  après adsorption pourraient être éliminées grâce à l'utilisation de résines échangeuses d'anions et ainsi exclure l'utilisation de bisulfite de sodium. La capacité de lixiviation des boues pourrait être utilisée de manière à réinjecter le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  relargué dans la chaîne de traitement de surfaces permettant ainsi de réduire sa consommation dans ce secteur d'activité.

**Les perspectives de recherche du procédé proposé peuvent être :**

- **de tester la capacité régénératrice** de la propriété d'adsorption des boues en les utilisant sur plusieurs cycles d'adsorption / lixiviation afin de déterminer le nombre d'utilisation de cette dernière,

- **de valoriser la matrice boue /  $\text{Cr}^{\text{VI}}$**  dans un autre domaine industriel comme la cimenterie lorsque la boue n'est plus apte à éliminer le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$

- **de tester les protocoles d'adsorption et de lixiviation** utilisés tout au long de ce mémoire à l'échelle **semi industrielle** (pilote) étant donné que la précipitation des métaux contenus dans les effluents industriels issus du traitement de surfaces est très bonne (le minimum de précipitation étant de 94 % pour le Ni) et que la formation de gâteaux de boue (étape de déshydratation) se fait facilement avec un filtre presse,

- **de déterminer** si le procédé tel qu'il a été imaginé peut être **viable à l'échelle industrielle** (quantité de boue et de matière en volume industriel),

- de faire l'étude économique liée aux changements mis en place pour le traitement du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  et la rentabilité du procédé,

- **de tester les capacités d'adsorption des boues d'hydroxydes polymétalliques** sur des **polluants organiques** tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB),

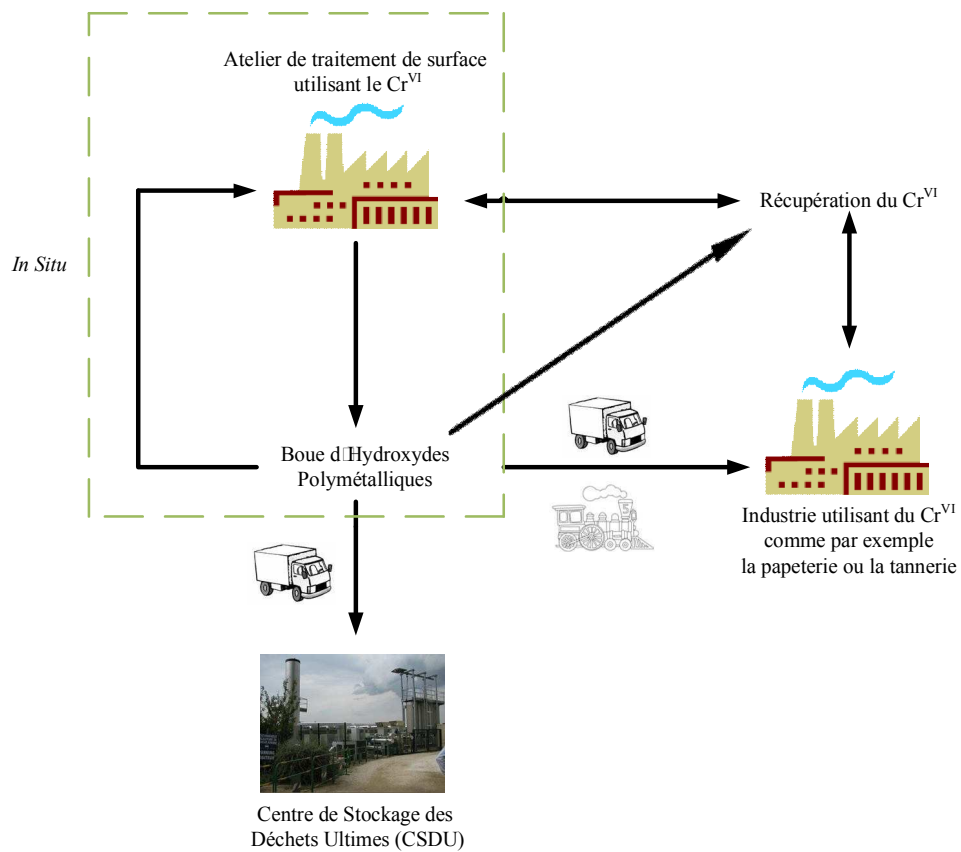
De plus, la méthodologie d'évaluation pourrait être améliorée. Il serait intéressant et pertinent de compléter la notation en définissant des valeurs de référence. En fonction des résultats affichés par le procédé (par exemple, réutilisation et recyclage de l'eau > à 25% ou augmentation très significative de la quantité de déchets comparé au procédé actuel > à 5%), il serait possible

d'attribuer de façon plus précise un niveau de performance. Ces valeurs de référence pourraient être considérées comme des objectifs à atteindre. Cependant, ces valeurs doivent être définies au cas par cas pour chaque entreprise. Plus encore, la démarche théorique utilisée nécessite une validation par des experts du domaine d'activité. **Cette thèse a été l'occasion de la tester pour notre procédé de valorisation des boues d'hydroxydes polymétalliques ou Val-Boue.** Elle permettra d'orienter de futures études à ce sujet.

L'utilisation du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  dans ce secteur d'activité a tendance à être remplacée par des procédés utilisant le  $\text{Cr}^{\text{III}}$  du fait de sa faible toxicité. Cependant, les propriétés conférées par le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  sont, encore à l'heure actuelle, inégalées pour la protection contre la corrosion notamment dans l'aéronautique. Si son utilisation dans le secteur du traitement de surfaces vient à disparaître, **notre procédé pourrait être appliqué à d'autres secteurs d'activités comme la tannerie ou la papeterie où le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  est encore couramment utilisé.** Notre étude ne s'est intéressée qu'à l'élimination de ce polluant mais **il peut être envisagé d'appliquer ce procédé à d'autres polluants minéraux (par exemple l' $\text{As}^{\text{V}}$ ) ou organiques.**

**Le procédé étudié dans cette thèse concernait principalement l'utilisation *in situ* des BHPM comme piègeur de polluants produits par l'entreprise ( $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ).** Néanmoins, il est envisageable d'utiliser le procédé Val-Boue pour dépolluer des effluents provenant d'autres entreprises et ainsi **contribuer à la mise en place d'un processus d'écologie industrielle sur un secteur géographique donné.**

En effet, l'écologie industrielle essaye de répondre aux besoins spéciaux et émergents des entreprises. Ces dernières sont contraintes d'intégrer une stratégie environnementale par des lois et règlements nationaux, des directives européennes, etc. Un de ses principes est l'utilisation des déchets comme des ressources en diminuant ainsi l'intensité matérielle des produits [Erkman, 2004]. **De ce fait, le procédé Val-Boue peut être assimilé à un procédé éco-industriel.** La figure 83 illustre cette proposition.



**Figure 83: Principe de l'écologie industrielle appliqué au procédé Val-Boue**

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**





## Références bibliographiques

- [Abdelghafour, 2007] Abdelghafour M., Méhu J., Lounis K., « Essai de lixiviation », INSAVALOR division Polden : Intervention dans le domaine des déchets, sols pollués et matériaux, 2p, 2007
- [Abriak, 2003] Abriak N.E., Grégoire P. et Bernard F., « Etude d'une grave routière à base de sable de dragage », 2<sup>ème</sup> Symposium International sur les Sédiments Contaminés, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai, pp370-373, 2003
- [ADEME, 2008] ADEME : Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, <http://www2.ademe.fr>, « Boues et bains de traitement de surfaces : Données générales et chiffres clés », consulté le 08/11/08.
- [AFNOR X31 210] Norme AFNOR X31-210 « Déchets □ Essai de lixiviation », 13 p, 1992.
- [Alvarez, 2005] Alvarez-Ayuso E., Nugteren H.W., Purification of Chromium (VI) finishing wastewaters using calcined and uncalcined Mg-Al-CO<sub>3</sub>-hydrotalcite, Water Research, 39 pp2535-2542, 2005
- [Apichat, 2000] Apichat I., Méthodologie d'évaluation environnementale des déchets stabilisés/solidifiés par liants hydrauliques, Thèse de l'INSA de Lyon, 496p, 2000
- [Arrêté, 1998] Arrêté du 8 janvier 1998 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles pris en application du décret n° 97-1133 du 8 décembre 1997 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées disponible sur <http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0059.htm>.
- [Arrêté, 1998] Arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation, JO du 3 mars 1998.
- [Arrêté, 2002] Arrêté du 30 décembre 2002 relatif au stockage de déchets dangereux, JO du 16 avril 2003, consulté en 2008
- [Arrêté, 2006] Arrêté du 30 juin 2005 relatif aux installations de traitement de surfaces soumises à autorisation au titre de la rubrique 2565 de la nomenclature des installations classées
- [Barna, 2004] Barna R., Zoltan R., Ligia T.B., «Release dynamic process identification for a cement based material in various leaching conditions», Journal of environmental management, 74 pp141-151, 2004
- [Barthet, 2003] Barthet L., Contribution à l'évaluation de l'impact sur les écosystèmes de la valorisation de résidus de procédés thermiques en BTP », Thèse de l'INSA de Lyon, 218p, 2003
- [Benzaazoua, 2006] Benzaazoua M., Fiset J.F., Brüssière B., Villeneuve M., Plante B., Sludge recycling within cemented paste backfill : Study of the mechanical and leachability properties, Minerals Engineering, 19 pp420-432, 2006

[Blanchard, 2000] Blanchard C., Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués, Thèse de l'INSA de Lyon, 241p, 2000

[Boeglin, 2005] Boeglin J-C., Traitements et destinations finales des boues résiduelles. Techniques de l'Ingénieur (ed.), 23p, 2005

[Bouزيد, 2008] Bouزيد J, Elouear Z, Ksibi M, Feki M, Montiel A. A study on removal characteristics of copper from aqueous solution by sewage sludge and pomace ashes, J Hazard Mater, 152 pp838-845, 2008

[BREF STM, 2005] Bureau européen pour l'IPPC, Prévention et réduction intégrées de la pollution : document de référence sur les meilleures techniques disponibles pour le traitement de surfaces des métaux et matières plastiques, 581p, septembre 2005

[Breuil, 1985] Breuil J.N., Ministère de l'Environnement, Cahiers techniques de la direction de la prévention des pollutions n°18, Traitement de surfaces et dépollution à la source, Agence de bassin Loire-Bretagne, 112p, 1985

[BRGM, 2000] BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Gestion des sites pollués, Version 0, BRGM édition, pp3-9, 2000

[Bruna, 2009] Bruna F., Celis R., Pavlovic I., Barriga C., Cornejo J., Ulibarri M.A., Layered double hydroxides as adsorbents and carriers of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid (MCPA) : Systems Mg-Al, Mg-Fe and Mg-Al-Fe, Journal of Hazardous Materials, S0304-3894(09)0043264, 2009

[Bryan, 2003] Bryan, C.R.; Wang, Yifeng; Xu, Huifang; Braterman, Paul S.; Gao, Huizhen, As, Se, and Re sorption by Mg-Al layered double hydroxides, Materials Research Society Symposium Proceedings (Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVI), 757 pp671-676, 2003

[Bujdoso, 2009] Bujdoso T., Patzko A., Galbacs Z., Dékány I., Structural characterization of arsenate ion exchanged MGAl-layered double hydroxide, Applied Clay Science, 44 pp75-82, 2009

[Carja, 2005] Carja G., Nakamura R., Niiyama H., Tailoring the porous properties of iron containing mixed oxides for As (V) removal from aqueous solutions, Microporous and Mesoporous Materials, 83 pp94-100, 2005

[Carlino, 1996] Carlino S., The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides : a critical evaluation and review of the different methods, Solid State Ionics, 98 pp73-84, 1996

[Châtelet, 1996] Châtelet L., Bottero J.Y., Bouchelaghem A., Competition between monovalent and divalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite : anion exchange and adsorption sites, Colloids and Surfaces A, 111 pp167-175, 1996

[Chang, 2005] Chang Z., Evans D.G., Duan X., Vial C., Gihanbaja J., Prevot V., De Roy M., Forano C., Synthesis of [Zn-Al-CO<sub>3</sub>] layered double hydroxides by a coprecipitation method under steady-state conditions, Journal of Solid State Chemistry, Journal of Solid State Chemistry, 178 pp2766-2777, 2005

[Chang, 2006] Chang Zheng, Préparation contrôlée, caractérisation structural et application d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des terres rares, Thèse de l'Université Blaise Pascal de Clermont Ferrand, 236p, 2006

[Chen, 2009] Chen S., Xu Z.P., Zhang Q., Lu G.Q.M., Hao Z.P., Liu S., Studies on adsorption of phenol and 4-nitrophenol on MgAl mixed oxide derived from MgAl-layered double hydroxide, Separation Purification Technology, S1383-5866(09)00093-8, 2009

[Chmielarz, 2002] Chmielarz L., Kustrowski P., Rafalska-Lasoca, Dziembaj R., Influence of Cu, Co and Ni cations incorporated in brucite type layers on thermal behavior of hydrotalcites and reducibility of the derived mixed oxide systems, Thermochemica acta, 395 pp225-236, 2003

[Cikankowitz, 2008] Cikankowitz A. Méthodologie d'évaluation des performances environnementales de procédés en vue de les comparer et les valider aux meilleures techniques disponibles, thèse de l'Ecole des Mines de Saint Etienne, 377p, 2008

[Crespo, 1997] Crespo I., Barriga C., Rives V., Ulibarri M.A., Intercalation of iron hexacyano complexes in Zn,Al-hydrotalcite, Solid State Ionics, 101-103 pp729-735, 1997

[Cyr, 2007] Cyr M., Coutand M., Clastres P., Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (SSA) in cement based materials, Cement and Concrete Research, 37 pp1278-1289, 2007

[Das, 2006] Das J., Patra B.S., Baliarsingh N., Parida K.M., Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions, Applied Clay Science, 32 pp252-260, 2006

[Décret, 2002] décret n° 2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets, JO du 20 avril 2002

[Delage, 2005] P.Delage, B.Schrefler. Géomécanique environnementale Sols pollués, Lavoisier, Paris, 248p, 2005

[Depège, 1994] Depege C, Besse J-P, Forano C, De Roy A. [Cu-Cr] layered double hydroxides by  $\text{CrO}_4^{2-}$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  oxometallates. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 224 pp161-166, 1994

[Depège C., 1995] Depège C., Synthèse Et Caractérisation De Nouveaux Catalyseurs De Type Hydroxydes Doubles Lamellaires, thèse de l'Université Blaise Pascal de Clermont Ferrand, 149p, 1995

[Directive IPPC, 2008] Directive n° 2008/1/CE du Parlement européen et du Conseil du 15 janvier 2008 relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution, J.O.U.E. n° L 24 du 29 janvier 2008.

Disponible sur : <[http://aida.ineris.fr/sommaires\\_textes/sommaire\\_thematique/index.htm](http://aida.ineris.fr/sommaires_textes/sommaire_thematique/index.htm)> ou <<http://eur-lex.europa.eu/>>

[Doeuff, 1989] Doeuff M., Kwon T., Pinnavaia T.J., Layered double hydroxides pillared by polyoxometalate anions : EXAFS studies and Chemical Synthesis, Synthetic Metals, 34 pp609-615, 1989

[Dousova, 2003] Dousova, B.; Machovic, V.; Kolousek, D.; Kovanda, F.; Dornicak, V., Sorption of As(V) Species from Aqueous Systems, Water, Air, and Soil Pollution, 149 pp251-267, 2003

[El Malki, 1991] El Malki K., Synthèse et caractérisation de nouveaux hydroxydes doubles lamellaires. Etude des échanges anioniques et de la réticulation. Etude des propriétés électriques et magnétiques. Thèse de l'Université Blaise Pascal de Clermont Ferrand, 337p, 1991

[Environnement Magazine, 2009] Environnement Magazine, n°1677, mai 2009

[Erkman, 2004] Erkman S., Vers une écologie industrielle, éditions Charles Léopold Mayer, 1998 (réimpr. 2004), 252p, ISBN : 2-84377-088-2

[Ferreira, 2006] Ferreira O.P., Moraes S.G., Duran N., Cornejo L., Alves O.L., Evaluation of boron removal from water by hydrotalcite like compounds, Chemosphere, 62 pp80-88, 2006

[Forano, 2005] Forano C. Environmental Remediation Involving Layered Double Hydroxides. Clays surfaces. Ed. Wypych F. pp425-459, 2005

[Forano, 2006] Forano C., Hibino T., Taviot-Gueho C., Leroux F., Layered double hydroxides. In: F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly, Editors, Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science, Elsevier, Amsterdam, 1 pp1021-1096, 2006

[Frost, 2006] Frost R.L., Musumeci A.W., Nitrate absorption through hydrotalcite reformation, Journal of Colloid and Interface Science, 302 pp203-206, 2006

[Germain, 2008] Germain P., « Mécanismes Bio-Physico-Chimiques : Approches bio-physico-chimiques des déchets solides ». 36p, 2008

[Giles, 1960] Giles C.H., Mac Ewan T.H, Nakhwa S.N., Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, Journal of Chemical Society, 56 pp3973-3993, 1960

[Girard, 2005] Girard M., Walter C., Rémy J.C., Berthelin J., Morel J.L., Sols et Environnement, Dunod, Paris, 816p, 2005

[Gislev, 2001] Gislev M., Le processus d'élaboration des BREF, Colloque AFITE, Paris, 19 Octobre 2001.

[Goh, 2007] Goh K., Lim T., Dong Z., Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions : A review, Water Research, 42 pp1343-1368, 2008

[Goswamee, 1998] Goswamee, R.L., Sengupta P., Bhattacharyya K.G., Dutta D.K., Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides, Applied Clay Science, 13 pp21-34, 1998

[Goupy, PE230] Goupy J., Plans d'expériences, Techniques de l'Ingénieur, PE 230, 23p, 2000

[Guo, 2001] Guo Y., Li D., Hu C., Wang Y., Wang E., Zhou Y., Feng S., Photocatalytic degradation of aqueous organochlorine pesticide on the layered double hydroxide pillared by

Paratungstate A ion  $\text{Mg}_{12}\text{Al}_6(\text{OH})_{36}(\text{W}_7\text{O}_{24})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , *Applied Catalysis B : Environmental*, 30 pp337-349, 2001

[Hermosin, 1995] Hermosin M.C., Pavlovic I., Ulibarri M.A., Cornejo J., Hydrotalcite as sorbent for trinitrophenol sorption capacity and mechanism, *Water Research*, 30 pp171-177, 1995

[Holgado, 1996] Holgado M.J., Rives V., Sanroman M.S., Malet P., Hexacyanoferrate-interlayered hydrotalcite, *Solid State Ionics*, 92 pp273-283, 1996

[Hossain, 2008] Hossain M.K., Strezov V., Nelson P.F., Thermal characterization of the products of wastewater sludge pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, article in press, 2008

[Hussein, 2002] Hussein M.Z.B., Zainal Z., Yahaya A.H., Foo D.W.V., Controlled release of a plant growth regulator,  $\alpha$ -naphthaleneacetate from the lamella of Zn-Al-layered double hydroxides nanocomposite, *Journal of controlled release*, 82 pp417-427, 2002

[Hsu, 2006] Hsu L.C., Wang S.L., Tzou Y.M., Lin C.F. Chen J.H., The removal and recovery of Cr(VI) by Li/Al layered double hydroxide (LDH), *Journal of Hazardous Materials*, article in press, 2006

[Iddou, 2008] Iddou A, Ouali M.S., Waste activated sludge (WAS) as Cr (III) sorbent biosolid from wastewater effluent, *colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 66 pp240-245, 2008

[Inacio, 2001] Inacio J., Taviot-Gu  ho C., Forano C., Besse J.P., Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides, *Applied Clay Science*, 18 pp255-264, 2001

[Inacio, 2002] Inacio J., Adsorption par les argiles anioniques [Mg-Al] et [Zn-Al] de molecules et macromolecules organiques intervenant dans l'environnement. Thèse de l'Université Blaise Pascal de Clermont Ferrand, 232p, 2002

[INERIS, 2008] INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, Circulaire DPP/SEI/JFD/CN n   5518 du 05/11/85 relative aux installations classées pour la protection de l'environnement industrie de traitement de surfaces, <http://www.ineris.fr/aida/?q=node/2>, consulté le 27/12/08.

[Ismael, 2003] Ismael M.R.C., Carvalho J.M.R., Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy, *Minerals Engineering*, 16 pp31-39, 2003

[Jirang, 2008] Jirang C., Lifeng Z., Metallurgical recovery of metals from electronic waste : A review, *Journal of Hazardous Materials*, 158 pp228-256, 2008

[Jha, 2001] Jha M.K., Kumar V., Singh R.J., Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes, *Resources Conservation & Recycling*, 33 pp1-22, 2001

[Ju, 2008] Ju D.J., Byun I.G., Lee C.H., Ahn G.H., Park T.J., Biosorption of reactive dye (Rhodamine-B) from an aqueous solution using dried biomass of activated sludge, *Bioresource Technology*, 99 pp7971-7975, 2008

[Kameda, 2009] Kameda T., Takeuchi H., Yoshioka T., Hybrid inorganic/organic composites of Mg-Al layered double hydroxides intercalated with citrate, malate, and tartrate prepared by co-precipitation, *Materials Research Bulletin*, 44 pp840-845, 2009

[Kanezaki, 1994] Kanezaki E., Kinugawa K., Ishikawa Y., Conformation of intercalated aromatic molecular anions between layers of Mg/Al- and Zn-Al-hydrotalcites, *Chemical Physics Letters*, 226 pp325-330, 1994

[Kariuki, 2009] Kariuki S., Moore C., McDonald A.M., Chlorate-based oxidative hydrometallurgical extraction of copper and zinc from copper concentrate sulfide ores using acidic conditions, *Hydrometallurgy*, 96 pp72-76, 2009

[Keita, 1993] Keita B., Belhouari A. And Nadjo L., Oxometalate-clay-modified electrodes : synthesis and properties of anionic clays pillared by metatungstate, *J. Electroanal. Chem.*, 355 pp235-251, 1993

[Kim, 2003] Kim A.G., « Leaching methods applied to the characterization of coal utilization by products », Orise Research Fellow : National Energy Technology Laboratory, US Department of Energy, Pittsburgh Pennsylvania, pp89-96, 2003

[Kovanda, 1999] Kovanda F., Kovacsova E., and Kolousek D. "Removal of anions from solution by calcined hydrotalcite and regeneration of used sorbent in repeated calcination-rehydration-anion exchange, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 64 pp1517-1528, 1999

[Laforest, 1999] Laforest V., Technologies propres : méthodes de minimisation des rejets et de choix des procédés de valorisation des effluents. Application aux ateliers de traitement de surfaces, Thèse de l'Ecole des Mines de Saint Etienne, 281p, 1999

[Laforest, 2005] Laforest V., Piatyszek E., Walid M., Bourgois J., L'entraînement dans les ateliers de traitement de surfaces (Drag-out in metal finishing industries), *Environmental Technology*, 26 pp1173-1180, 2005

[Laforest, 2006a] Laforest V., Cikankowitz A., Report on legal framework on integrated pollution prevention and control, DL6001\_1, Life O5/ENV/E/000256 (projet Zéro Plus), 2006

[Laforest, 2006b] Laforest V., Bourgois J., Hausler R., Les traitements chimiques et physio-chimiques des déchets industriels dangereux liquides, les techniques de l'Ingénieur, J 3-965, 22p, 2006

[Laforest, 2007a] Laforest V., Filières de traitement et d'élimination des boues minérales, communication interne, EMSE, 2007

[Laforest, 2007b] Laforest V. Applying Best Available Techniques in environmental management accounting : from the definition to an assessment method. *Environmental Management Accounting for Cleaner production* (Eman Book), 15p, 2007

[Laperche, 2004] Laperche V., Mossman J.R., Protocole d'échantillonnage des sols urbains pollués par le Plomb, BRGM, 38p, 2004

[Lazaridis, 2003] Lazaridis N.K. et Asouhidou D.D, Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcite. Water Research, 37 pp2875-2882, 2003

[Leclerc, 2002] Leclerc N., Meux E., Lecuire J.M., Hydrometallurgical recovery of zinc and lead from electric arc furnace dust using mononitritoltriacetate anion and hexahydrated ferric chloride, Journal of Hazardous Materials, 91 pp257-270, 2002

[Lehmann, 1999] Lehmann M. Zouboulis A.I., Matis K.A., Removal of Metal Ions from dilute Aqueous Solutions : a Comparative Study of Inorganic Sorbent Materials, Chemosphere, 39 pp881-892, 1999

[Lei, 2005] Lei L., Khan A., O'Hare D., Selective anion-exchange intercalation of isomeric benzoate anions into the layered double hydroxide [LiAl<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>]Cl.H<sub>2</sub>O, Journal of Solid State Chemistry, 178 pp3648-3654, 2005

[Lentech, 2008] Lentech : Purification et traitement de l'eau, Le chrome : propriétés chimique, impacts sur la santé, impact sur l'environnement, <http://www.lenntech.com>, consulté le 08/11/08.

[Lespagnol, 2003] Lespagnol Geoffrey, Lixiviation du chrome, du cuivre et de l'arsenic (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois, Thèse de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, 212p, 2003

[Litten 2002] Litten D. Best Available Techniques (BAT) and BAT Reference Documents. International IPPC Conference, 25-26 April 2002, Seville.

[Louvet, 2005] Louvet F., Delplanque L., design of experiments : the French Touch, 200p, ISBN : 2-9525126-0-4 (br) 9782952512602, 2005

[Lu, 2006] Lu L., He J., Wei M., Evans D.G., Duan X., Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides : Equilibrium and kinetic studies, Water Research, 40 pp735-743, 2006

[Mambote, 2000] Mambote R.C.M., Reuter M.A., Krijgsman P., Schuiling R.D., Hydrothermal metallurgy : an overview of basic concepts and applications, 8-9 pp803-822, 2000

[Masud, 2002] Masud A., Abdel-latif, Fundamentals of zinc recovery from metallurgical wastes in the Enviroplass process, Minerals Engineering, 15 pp945-952, 2002

[Meng, 2004] Meng W., Li F., Evans D.G., Duan X., Preparation and intercalation chemistry of magnesium-iron(III) layered double hydroxides containing exchangeable interlayer chloride and nitrate ions, Materials Research Bulletin, 39 pp1185-1193, 2004

[Miyata, 1983] Miyata S., Anion-Exchange properties on hydrotalcite-like compounds, Clays and clay minerals, 32.4 pp305-11, 1983

[Miyata, 2000] Miyata S., Taketomi M., Kojima T., Tanizaki S., Hashimoto A., Kamishiro K., Eguchi M., Suzuki, Agents for removal of selenium ion and arsenic ion from water and their usage, Satoru. Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5p, 2000



- [Mooiman, 2005] Mooiman M.B., Sole K.C., Kinneberg D.J., Challenging the traditional hydrometallurgy curriculum-an industry perspective, Hydrometallurgy, 79 pp80-88, 2005
- [Moreau, 2003] Moreau Serge, L'adsorption et l'environnement, Expert groupe Air Liquide - Adsorption et adsorbants, Culture Sciences-Chimie, décembre 2003
- [Morvan, 2005] Morvan B. en partenariat avec le Cemagref de Rennes, Caractérisation de déchets. Rennes, 2005
- [Moskalyk, 2003] Moskalyk R.R., Alfantazi A.M., Review of copper pyrometallurgical practice today and tomorrow, MMinerals Engineering, 16 pp893-919, 2003
- [Nishimura, 1997] Nishimura T., Koyama T., Izuka M. and Tanaka H., Development of an environmentally benign reprocessing technology-pyrometallurgical reprocessing technology, Progress in Nuclear Energy, 32 pp381-387, 1997
- [Nouvel, 2006] Nouvel V., Echantillonnage et Caractérisation d'un gisement de déchets, 2005
- [Nyambo, 2009] Nyambo C., Wilkie C., Layered double hydroxides intercalated with borate anions: Fire and thermal proprieties in ethylene vinyl acetate copolymer, Polymer Degradation and Stability, 94 pp506-512, 2009
- [Ofir, 2008] Ofir, Détermination du comportement à la lixiviation, [http://ofir.lcpc.fr/test/risques\\_environnementaux.htm](http://ofir.lcpc.fr/test/risques_environnementaux.htm), consulté le 27/12/08.
- [O'Neill, 1990] O'Neill G.A., Novak J.W., Martin E.S. (Aluminum Co. of America, USA), Method for removing arsenic or selenium from an aqueous solution containing a substantial background of another contaminant, U.S. US Patent 4935146 A19900619, 10pp, 1990
- [Ould Aloueimine, 2006] Ould Aloueimine S., Méthodologie de caractérisation des déchets ménagers à Nouakchott (Mauritanie) □ Contribution à la gestion des déchets et outil d'aide à la décision. Université de Limoges, 195p, Disponible sur [http://www.unilim.fr/theses/2006/sciences/2006limo0004/ould-aloueimine\\_s.pdf](http://www.unilim.fr/theses/2006/sciences/2006limo0004/ould-aloueimine_s.pdf), 2006
- [Pallut, 2006] Pallut J.P., Conversion chimique sans chrome VI pour les alliages d'aluminium dans les applications aéronautique et marine, SURMAT, 15-17 novembre 2006
- [Pavan, 1999] Pavan P.C., Crepaldi E.L., Gomes G.A., Valim J.B., Adsorption of sodium dodecylsulfate on a hydrotalcite-like compound. Effect of temperature, pH and ionic strength, Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 154 pp399-410, 2009
- [Pérez, 2006] Pérez M.R., Pavlovic I., Barriga C., Comejo J., Hermosin M.C., Ulibarri M.A., Uptake of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> on Zn-Al layered double hydroxide intercalated with edta, Applied Clay Science, 32 pp245-251, 2006
- [Perrin, 2009a] Perrin L., Laforest V., Bourgois J., Valorisation of polymetallic hydroxide sludge as pollutant trappers, Recent Patents on Chemical Engineering, Volume 2, Number 1, pp43-50, January 2009, ISSN : 1874-4788

- [Perrin, 2009b] Perrin L., Laforest V., De Roy M., Forano C., Bourgois J., Adsorption of Chromium (VI) by metal hydroxide sludge from the metal finishing, The Journal of Solid Waste Technology and Management, 10p, ISSN : 1091-8043
- [Perrin, 2009c] Perrin L., Laforest V., Bourgois J., Study of two sampling procedures for the valorization of metal hydroxide sludge as pollutant trapper, The Journal of Solid Waste Technology and Management, 11p, ISSN : 1091-8043
- [Perrin, 2009d] Perrin L., Laforest V., Bourgois J., Sorption du Chrome (VI) par les boues d'hydroxydes polymétalliques, SFGP 2009, 6p (soumis en juillet)
- [Pourbaix, 1974] Pourbaix M. translated from the French by James A. Franklin, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, National Association of Corrosion Engineers (Houston, TX), 2d English ed, 1974, 644p, ISBN : 0915567989
- [Prasanna, 2006a] Prasanna S.V., Anantha P.R.R., Vishnu K.P., Layered double hydroxides as potential chromate scavengers, Journal of Colloid and Interface Science, article in press, 2006
- [Prasanna, 2006b] Prasanna S.V., Kamath P.V., Shivakumara C., Synthesis and characterization of layered double hydroxides (LDHs) with intercalated chromate ions, Materials Research Bulletin, article in press, 2006
- [Québec, 2006] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Programme d'accréditation d'échantillonnage environnemental. Protocole d'échantillonnage des matières résiduelles fertilisantes (Résidus de fabriques de pâtes et papiers et autres résidus solides. Québec, Disponible sur [www.ceaeq.gouv.qc.ca](http://www.ceaeq.gouv.qc.ca), 2006
- [Rendek, 2006] Rendek E., Influence des procédés de la filière traitement thermique sur les caractéristiques et les évolutions bio-physico-chimiques des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères, Thèse de doctorat de l'INSA de Lyon. 210p, 2006
- [Rhee, 1997] Rhee S.W., Kang M.J., Kim, H., Moon C.H., Removal of aquatic chromate ion involving rehydration reaction of calcined layered double hydroxide (Mg-Al-CO<sub>3</sub>), Environ. Technol, 18 pp231-236, 1997
- [Rives, 1999] Rives V., Ulibarri M.A., Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates, 181 pp61-120, 1999
- [Rives, 2001] Rives V., Editor, Layered Double Hydroxides: Present and Future, Nova Sci. Pub., Inc., New York, ISBN 1-59033-060-9, 499p, 2001
- [Rousseau, 2006] Rousseau A., Bishop C., Nouvelles alternatives aux dépôts de chrome obtenus à partir de Cr VI, SURMAT, 15-17 novembre 2006
- [Rousselot, 2002] Rousselot I., Taviot-Gueho C., Leroux F., Leone P., Palvadeau P., Besse J-P., Insights on the structural chemistry of hydrocalumite and hydrotalcite-like materials: investigation of the series Ca<sub>2</sub>M<sup>3+</sup>(OH)<sub>6</sub>Cl.2H<sub>2</sub>O (M<sup>3+</sup> : Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Sc<sup>3+</sup>) by X-ray Powder Diffraction. Journal of Solid State Chemistry, 167 pp137-144, 2002

[Rozada, 2008] Rozada F, Otero M, Moran A, Garcia AI. Sorption of heavy metals onto sewage sludge derived materials, *Bioresource Technology*, 99 pp6332-6338, 2008

[SATS, 2004] SATS, Syndicat National des Entreprises d'Applications de Revêtements et Traitements de Surfaces, Etude technico-économique auprès de ses sous-traitants utilisateurs de chrome hexavalent, 6p, Avril 2004

[SATS, 2008] SATS, Syndicat National des Entreprises d'Applications de Revêtements et Traitements de Surfaces, le chrome hexavalent, ses utilisations et les réglementations, 2p, 2008

[SESSI, 2005] SESSI : Service des Etudes et des Statistiques Industrielles, Traitement et revêtement des métaux : Une sous-traitance de proximité qui s'adapte aux défis environnementaux, numéro 211, 4p, Septembre 2005

[Schmidt, 2001] Schmidt H., Kaminsky W., Pyrolysis of oil sludge in a fluidized bed reactor, *Chemosphere*, 45 pp285-290, 2001

[SESSI, 2005] SESSI : Service des Etudes et des Statistiques Industrielles, Traitement et revêtement des métaux : Une sous-traitance de proximité qui s'adapte aux défis environnementaux, numéro 211, 4p, Septembre 2005

[SESSI, 2007] SESSI : Services des Etudes et des Statistiques Industrielles, Enquête annuelle d'entreprise 2007, 285A □ Traitement et revêtement des métaux, <http://www.dgemp.minefi.gouv.fr/sessi/enquetes/eae/eae/285a.htm>

[Shi, 2009] Shi H.S., Kan L.L., Characteristics of municipal solid wastes incineration (MSWI) fly ash-cement matrices and effect of mineral admixtures on composite system, *Construction and Building Materials*, 23 pp2160-2166, 2009

[Sirinuntapiboon, 2008] Sirinuntapiboon S, Chairattawan K, Rarunroeng M. Biological removal of cyanide compounds from electroplating wastewater (EPWW) by sequencing batch reactor (SBR) system, *Journal Hazardous Material*, 154 pp526-534, 2008

[SITS, 2002] Rigaud J., Girard L-M., Traitement de surfaces, Epuration des eaux, Editions SITS, 2<sup>e</sup> édition, 287p, 2002

[Schoenberger, 2009] Schoenberger H. Integrated pollution prevention and control in large industrial installations on the basis of best available techniques □ the Sevilla Process. *Journal of Cleaner Production*; 17 (16); pp. 1526-1529, 2009

[Sun, 2009] Sun Y., Zhou Y., Wang Z., Ye X., Structural and morphological transformations of Zn-Al layered double hydroxides through hydrothermal treatment, *Applied Surface Science*, 255 pp6372-6377, 2009

[Tardif, 2006] Tardif V., Précipitation de phases hydroxydes doubles lamellaires à base de zinc et de nickel et piégeage du chrome VI - Master recherche «Sciences de l'Environnement Industriel & Urbain(SEIU) ». Clermont-Ferrand, Laboratoire des Matériaux Inorganiques (UMR CNRS 6002), 38p, 2006

[Tatangelo, 2006] Tatangelo Adeline, Optimisation de la précipitation des métaux lourds en mélange et valorisation des boues d'hydroxydes métalliques obtenues : Application aux effluents de traitement de surfaces, Ecole des Mines de Saint Etienne, 293p, 2006

[Techno, 2009] <http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=2906>, consulté en mai 2009

[Terry, 2004] Terry Patricia, Characterization of Cr ion exchange with hydrotalcite, Chemosphere, 57 pp541-546, 2004

[Tertre, 2005] Tertre Emmanuel, Adsorption de Cs<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> et des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150 °C : étude expérimentale et modélisation, Université de Toulouse III, 259p, 2005

[Thawornchaisit, 2007] Thawornchaisit U, Pakulanon K. Application of dried sewage sludge as phenol. Biosorbent, Bioresource Technology, 98 pp140-144, 2007

[Trame, 2004] Trame, Agriculteurs Composteurs de France. Charte de bonnes pratiques de compostage agricole, fiche méthode n°5, méthode d'échantillonnage, Disponible sur <http://www.trame.org/agricomposteurs/cbpinternet.pdf>, 2004

[UCAQ, 2008] UCAQ : Université du Québec A Chicoutimi, « La cinétique en phase hétérogène », <http://www.wens.uqac.ca/chimie>, consulté le 27/12/08.

[Ulibarri, 2001] Ulibarri M.A., Pavlovic I., Barriga C., Hermosin M.C., Cornejo J., Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds : effect of interlayer anion and crystallinity, Applied Clay Science, 18 pp17-27, 2001

[Valls, 2000] Valls S., Vazquez E., Stabilisation and solidification of sewage sludges with Portland cement, Cement and Concrete Research, 30 pp1671-1678, 2000

[Viglianti, 2007] Viglianti C., Approche alternative du lavage de sols pollués par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques : Utilisation des cyclodextrines avec procédé de recyclage, thèse de l'Ecole des Mines, 299p, 2007

[Violante, 2009] Violante A., Pucci M., Cozzolino V., Zhu J., Pigna M., Sorption/ desorption of arsenate on/from Mg-Al layered double hydroxides : Influence of phosphate, Journal of Colloid and Interface Science, 333 pp63-70, 2009

[Wang, 2006a] Wang S.L., Hseu R.J., Chang R.R., Chiang P.N., Chen J.H., Tzou Y.M., Adsorption and thermal desorption of Cr(VI) on Li/Al layered double hydroxide, Colloids and Surfaces A, 277 pp8-14, 2006

[Wang, 2006b] Wang Y., Gao H., Compositional and structural control on anion sorption capability of layered double hydroxides (LDHs), Journal of Colloid and Interface Science, 301 pp19-26, 2006

[Wei, 2008] Wei X, Viadero J.R.C., Bhojappa S., Phosphorus removal by acid mine drainage sludge from secondary effluents of municipal wastewater treatment plants, Water Research, 42 pp3275-3284, 2008

[Xu, 2009] Xu G.R., Zou J.L., Li G.B., Ceramsite obtained from water and wastewater sludge and its characteristics affected by  $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{MgO}$ , Water Research, 165 pp995-1001, 2009

[Yagüe, 2005] Yagüe A., Valls S., Vazquez E., Albareda F., Durability of concrete with addition of dry sludge from waste water treatment plants, Cement and Concrete Research, 35 pp1064-1073, 2005

[Zéro Plus, 2009] Zéro Plus report on evaluation of feasibility of industrial implementation, 170p, 2009

[Zhang, 2005] Zhang F., Nriagu J.O., Itoh H., Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge, Water Research, 39 pp389-395, 2005

[Zhang, 2006] Zhang L., Zhu J., Jiang X., Evans D.G., Li F., Influence of nature of precursors on the formation and structure of Cu-Ni-Cr mixed oxides from layered double hydroxides, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 67 pp1678-1686, 2006

## **ANNEXES**



## Annexe 1: Récapitulatif des différents types de rinçage

**Tableau 56: Récapitulatif des différents types de rinçage [Laforest, 99]**

Classes de rinçage	Types de rinçage	Propriétés
Rinçage par immersion	Rinçage statique ou rinçage mort	<ul style="list-style-type: none"> <li>• cuve sans alimentation continue en eau propre</li> <li>• vidanges périodiques</li> <li>• permet de réduire les pertes par entraînement</li> </ul>
	Rinçage éco	<ul style="list-style-type: none"> <li>• généralement jamais vidangé</li> <li>• utilisé avant et après le bain de traitement</li> <li>• permet de stabiliser la concentration dans les bains de rinçage et de diminuer fortement les entraînements de polluants</li> </ul>
	Rinçage statique de compensation	<ul style="list-style-type: none"> <li>• placé à la suite d'un bain de traitement chaud permettant de compenser les pertes par évaporation de ce dernier</li> </ul>
	Rinçage courant simple	<ul style="list-style-type: none"> <li>• cuve alimentée en eau propre</li> </ul>
	Rinçage courant parallèle	<ul style="list-style-type: none"> <li>• association de plusieurs rinçages courants simples</li> <li>• alimentation en eau individuelle</li> </ul>
	Rinçage cascade	<ul style="list-style-type: none"> <li>• circulation de la pièce à contre courant par rapport à l'eau</li> </ul>
Rinçage par aspersion		<ul style="list-style-type: none"> <li>• type douchette ou spray</li> <li>• utilisé seul ou combiné à un autre type de rinçage</li> </ul>



## Annexe 2: Différents tests de lixiviation existants

**Tableau 57: Différents tests de lixiviation existants**

Pays	Test de lixiviation	Description
France	X31-210	Test d'extraction : Réglementation pour la valorisation des mâchefers (Test court de conformité)
	X31-211	Réglementation pour la valorisation des mâchefers considérés comme massif (Test court de conformité)
	X30-410	Réglementation pour la valorisation des mâchefers considérés comme granulaire (Test court de conformité)
	X30-403	essai de détermination de la vitesse initiale de dissolution au contact d'une solution aqueuse renouvelée régulièrement
	X30-419	essai d'altération au contact d'une solution aqueuse non renouvelée et visant des conditions stationnaires
	X30-407	méthodologie pour la détermination du comportement à long terme ; équivalent européen
	X30-402-2	Essai de conformité pour la lixiviation des déchets fragmentés et des boues
	Pore water simulation test	Evaluation des concentrations des éléments dans l'eau des pores
	Test de sensibilité au contexte chimique : proposé par la norme X30-407	Etude de l'intensité et de la sensibilité de la rétention des polluants à différents contextes chimiques de lixiviation
	Test de comportement à la lixiviation sur éprouvettes monolithiques: proposé par la norme X30-407	Etude des mécanismes de relargage et de la cinétique du processus
Europe et France	CAED capacité d'absorption en eau dynamique: proposé par la norme X30-407	Etude de l'intensité et de la dynamique du transport de l'eau dans les matrices poreuses
	Acid/Base neutralisation capacity N148	Evaluation des déchets massifs et granulaires
	Monolithic compliance test	Evaluation des déchets monolithiques (Test court de conformité)
	Granular compliance test	Evaluation des déchets granulaires (Test court de conformité)

<b>USA et Canada</b>	Acid neutralisation on capacity	Etude de la sensibilité des déchets en fonction du pH et des spéciations chimiques des déchets du polluant
	TCLP Method 1310	Test d'extraction : Réglementation pour la valorisation des déchets (Test de conformité avec les seuils)
	ANSI / ANS 16.1	Evaluation des déchets : Test de comportement à long terme (Conformité avec seuils)
<b>USA</b>	SET sequential extraction test	Evaluation de l'alcalinité des déchets
	EPA TOX Method 1311	NC
	SCE sequential chemical extraction	Evaluation de l'alcalinité des déchets
	MEP multiple extraction procedure	Evaluation des déchets en condition acide : évaluation des métaux extraits en fonction de la quantité d'acide ajoutée
<b>Allemagne</b>	DIN 38414S4	NC
<b>UK</b>	Waste research unit Leaching test	NC
<b>Pays-Bas et USA</b>	Compacted granular leaching test	Loi sur la valorisation des déchets en BTP : Test à long terme pour les déchets granulaires
<b>Pays-Bas</b>	NEN 7345 tank leach test	Loi sur la valorisation des déchets en BTP : Test pour les déchets massifs
	Redox static test	Etude de l'influence de Eh sur la sensibilité des polluants pour les déchets granulaires et massifs (Test court en vue de conformité avec les seuils réglementaires)
	NEN 7343 Column test	Loi sur la valorisation des déchets en BTP : Test à court et moyen terme pour les déchets granulaires
	NEN 7349 cascade test	Loi sur la valorisation des déchets en BTP : Test à long terme pour les déchets granulaires
	NEN 7341 availability test	Loi sur la valorisation des déchets en BTP : Test pour les déchets massifs
<b>Europe</b>	NF EN 12457	NC
	Nordrest procedure	Test appliqué aux déchets granulaires
	pH dependance test	Caractérisation du déchet : Influence du pH en conditions stationnaires
<b>Japon</b>		NC
<b>Suisse</b>	TVA eluattest	Test réglementaire pour la détermination des déchets inertes valorisables

NC : Non communiqué

[Rendek, 2006 ; Apichat, 2000 ; Radu, 2004 ; Abdelghafour, 2007]

## Annexe 3: Descriptions des paramètres caractérisant les principaux tests de lixiviation

Tableau 58: Descriptions des paramètres caractérisant les principaux tests de lixiviation

Pays	Test lixiviation	de	Nombres d'étapes d'extraction	Durée d'agitation	Type d'agitation Vitesse (tr/min)	/	Masse lixiviée (g)	Rapport liquide/solide	Granulométrie	Lixiviant	Type de séparation résiduel et lixivié
France	X31-210		1 à 3	16h (3 fois) ou 24h (1 fois)	Agitation linéaire / 60		100 +/- 5	10	< 4 mm	Eau distillée	Centrifugation puis filtration à 0.45 µm
	X31-211		1 à 3	16h (3 fois) ou 24h (1 fois)	Agitateur magnétique ou hélice / 120		100	10	monolithique	Eau distillée	Filtration à 0.45 µm
	X30-419		7 (1, 3, 7, 14, 28 56 et 91 j)	91 j	NC		30	NC	entre 63 et 125 µm	Eau distillée pure	NC
	X30-402-2		1	24 h	Agitateur à retournement / 5 à 10 ou à agitateur rouleaux tournant / 10		100	10	< 4 mm	Eau distillée	Filtration sur filtre à membrane de 0.45 µm
Europe et France	Monolithic compliance test		3	25 h	NC		NC	1.5	monolithique	Eau distillée	NC
	Granular compliance test		1 à 3	24 h	Table rotative / 5 à 10 tr/min		100	2 ou 10	< 4 mm	Eau distillée	Filtration sous vide ou sous pression sur filtre de 0.45 µm

<b>USA Canada</b>	<b>et</b>	TCLP Method 1310	20	8 h	NC / 30	100	20	< 9.5 mm	Acide acétique (pH = 2.88) ou acide acétique + NaOH (pH = 4.93)	filtration de 0.6 à 0.8 µm sur filtre verre
		ANSI / ANS 16.1	11	90 j	NC	NC	NC	NC	Eau distillée	NC
<b>USA</b>		SET sequential extraction test	15	24 h	NC		50		Acide acétique 0.04 M	
		EPA TOX Method 1311	1	24 h	NC : continue	100	20	< 9.5 mm	Acide acétique 0.5 N	filtration à 0.45 µm
<b>Allemagne</b>		DIN 38414S4	1 à 3	24h	rotation lente ou agitation / NC	100	10	< 10 mm	Eau distillée	filtration à 0.45 µm
<b>UK</b>		Waste research unit Leaching test	5 à 6	2 à 9 j	agitation / NC	environ 100	Variable	< 10 mm	Eau distillée ou tampon acétique (pH = 5)	Filtration sous vide
<b>Pays-Bas USA</b>	<b>et</b>	Compacted granular leaching test	8	64j à 128 j	NC	NC	Non fixé	< 2 mm	Eau distillée	filtration à 0.45 µm
<b>Pays-Bas</b>		NEN 7345 tank leach test	8 (0.25, 1, 2.25, 4, 9, 16, 32, 64 j)	64 j	NC	NC	NC	> 40 mm	Eau distillée à pH 4 non maintenu / solution alcaline à pH 12.5 / eau barbotée par CO <sub>2</sub> et HNO <sub>3</sub> à pH 8 maintenu	filtration à 0.45 µm
		NEN 7343 Column test	NC	21 j	NC	NC	0.1 à 10	< 4 mm	Eau distillée acidifiée à pH 4	NC

	NEN 7341 availability test	2	3 h	agitation magnétique NC	/ 16	50 à 100	< 125 µm +/- 5%	Eau distillée (pH = 7) ou eau distillée + HNO <sub>3</sub> (pH = 4)	filtration à 0.5 µm
<b>Europe</b>	NF EN 12457	1 (A et B) 2 (C)	24 h +/-0.5 h (A et B) 6 h +/-0.5 h puis 18 h +/- 0.55 h (C)	Agitateur à retournement ou à rouleaux tournant / 5 à 10	100 +/- 5	3 procédures A : 2: B : 10 C : 2 puis 2-10	< 4 mm +/- 10 %	Eau distillée + HNO <sub>3</sub>	filtration à 0.45 µm
	pH dependance test	1	24 h à 7 j	Agitation par retournement	NC	10	< 1 mm	Eau distillée + HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	filtration à 0.45 µm
<b>Japon</b>	NC	1	6 h	agitation / NC	10	10	NC	Eau distillée + HNO <sub>3</sub> (5.8<pH<6.3)	filtration à 1 µm

NC : Non communiqué

[Apichat, 2000 ; Barna, 2004]

## Annexe 4: Capture d'écran du logiciel Labwordsoft

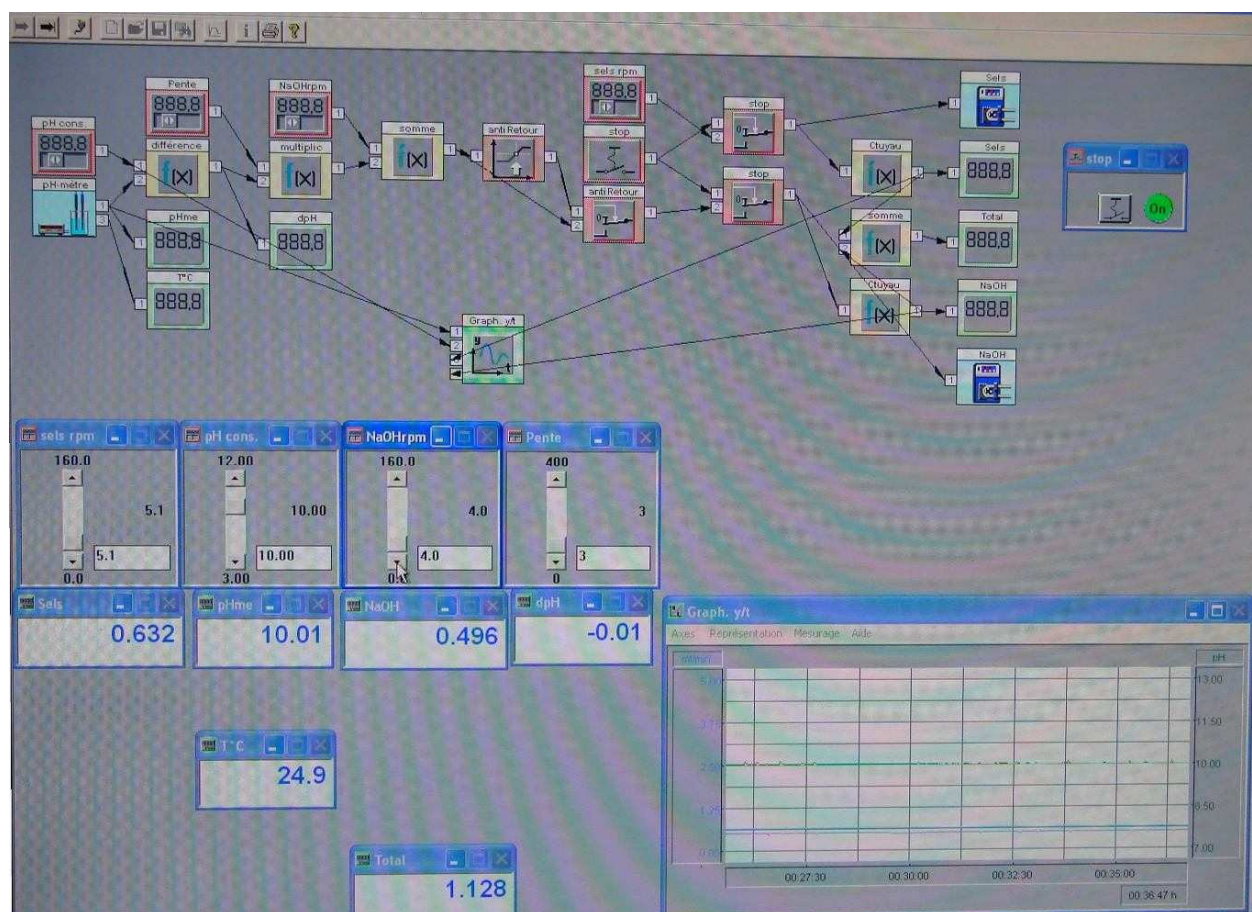


Figure 84: Capture d'écran du logiciel Labwordsoft

## Annexe 5: Synthèse de boue (pilote + filtre presse)

Le pilote de précipitation/décantation MP50 utilisé a été conçu par Deltalab et installé depuis 2006 dans nos laboratoires. La figure 85 présente ce pilote composé :

- d'un circuit hydraulique constitué d'une cuve de précipitation de 100 L permettant le traitement des effluents aqueux, d'un décanteur cylindro-conique de 50 L et d'une ampoule à décanter pour l'addition de flocculant et/ou de coagulant afin de faciliter la décantation,
- d'une pompe pneumatique à membrane pour le transfert de l'effluent vers le décanteur, et
- d'un circuit électro-mécanique formé d'un agitateur mécanique tripâle pour



**Figure 85: Illustration du pilote de précipitation/décantation**

Fin 2008, ce pilote a été complété par une cellule de filtre presse (FAURE EQUIPEMENTS) d'une contenance de 2L afin de reconstituer le plus fidèlement possible les conditions industrielles d'une station d'épuration physico-chimique. Le filtre presse fonctionne en comprimant la boue synthétisée avec de l'air à une pression de 13 bar. Cette étape permet de compacter la boue et donc de former des gâteaux comme ils seraient obtenus dans le milieu industriel (figure 86).



**Figure 86: Photographie du filtre presse**

#### **Protocole de synthèse des boues d'hydroxydes métalliques :**

La synthèse de la boue se fait à partir d'effluents aqueux industriels. Ces effluents ont été prélevés en entrée de station d'épuration physico-chimique chez un traiteur de surfaces. Les boues précipitées avec le pilote seront ensuite compactées et déshydratées grâce à la cellule de filtre presse.

#### **Résultats obtenus lors de la co-précipitation des métaux dans un effluent industriel**

Deux expériences de production de boue sur le pilote industriel à partir de 20 L d'effluents aqueux contaminés entre autre par des métaux lourds ont été effectuées par co-précipitation à la soude à pH 9. Afin de faciliter la décantation, 20 mL de flocculant (Telafluc 200S31) à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  ont été ajoutés à l'effluent. Après décantation, la boue est filtrée à l'aide d'un filtre presse permettant l'obtention d'un gâteau de boue (figure 87). Le tableau 59 présente les résultats de dépollution obtenus pour ces deux expériences.





**Figure 87: Gâteau de boue réalisé avec le filtre presse**

**Tableau 59: Taux d'élimination des métaux lourds pour les boues synthétisées**

Expérience	Al (%)	Cr (%)	Fe (%)	Ni (%)	Zn (%)
1	99,5	97,1	99,9	98,5	98,5
2	99,9	99,9	98,2	93,7	97,2

Comme le montre le tableau 59, l'élimination des métaux lourds est quasi totale pour la plupart des métaux en solution dans ces effluents ; seul le nickel donne un rendement proche de 94% pour la deuxième expérience. Ce fait a été montré dans la thèse de A. Tatangelo (2006) ; c'est pourquoi, il n'est pas étonnant de voir des rendements d'élimination du nickel en dessous des autres rendements pour les différents métaux. Le pilote, reproduisant les conditions d'une station d'épuration physico-chimique dans une industrie du traitement de surfaces donne d' aussi bons résultats qu'une vraie STEP.

## Annexes 6: Plan d'expériences

**Tableau 60: Plan d'expériences**

expériences	R	$\Omega$	Débit (mL.min <sup>-1</sup> )	vit d'agitation (tr.min <sup>-1</sup> )	Mûrissement (h)	pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Cl <sup>-</sup>
1	2	20/80	0,25	500	24h	6,5	20/80
2	2	80/20	0,7	1500	48h	9	80/20
3	2,5	20/80	0,7	1500	48h	9	80/20
4	2,5	80/20	0,25	1500	48h	9	80/20
5	2,5	80/20	0,7	500	48h	9	80/20
6	2,5	80/20	0,7	1500	24h	9	80/20
7	2,5	80/20	0,7	1500	48h	6,5	80/20
8	2,5	80/20	0,7	1500	48h	9	20/80
9	2,5	80/20	0,25	500	24h	6,5	20/80
10	2,5	20/80	0,7	500	24h	6,5	20/80
11	2,5	20/80	0,25	1500	24h	6,5	20/80
12	2,5	20/80	0,25	500	48h	6,5	20/80
13	2,5	20/80	0,25	500	24h	9	20/80
14	2,5	20/80	0,25	500	24h	6,5	20/80
15	2	80/20	0,7	500	24h	6,5	20/80
16	2	80/20	0,25	1500	24h	6,5	20/80
17	2	80/20	0,25	500	48h	6,5	20/80
18	2	80/20	0,25	500	24h	9	20/80
19	2	80/20	0,25	500	24h	6,5	80/20
20	2	20/80	0,7	1500	24h	6,5	20/80
21	2	20/80	0,7	500	48h	6,5	20/80
22	2	20/80	0,7	500	24h	9	20/80
23	2	20/80	0,7	500	24h	6,5	80/20
24	2	20/80	0,25	1500	48h	6,5	20/80
25	2	20/80	0,25	1500	24h	9	20/80
26	2	20/80	0,25	1500	24h	6,5	80/20
27	2	20/80	0,25	500	48h	9	20/80
28	2	20/80	0,25	500	48h	6,5	80/20
29	2	20/80	0,25	500	24h	9	80/20

## Annexe 7: Protocole de fabrication des « billes de boue d'hydroxydes métalliques »

*Pour des raisons de confidentialités, seul le principe du mode opératoire de fabrication des billes de boues d'hydroxydes métalliques est décrit dans ce mémoire.*

Les billes d'hydroxydes métalliques ont été préparées à l'École des Mines d'Alès (Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel) suivant une procédure propre à cet établissement, par encapsulation des boues métallifères au moyen de bio-polymères.

Cette procédure de fabrication compte trois étapes :

- (a) Préparation d'une solution mixte de boue d'hydroxydes métalliques / Bio-polymères
- (b) Coagulation ionotrope de la solution mixte dans un bain de coagulation
- (c) Rinçage et séchage.

La phase de préparation consiste à mélanger de manière homogène (par utilisation d'un bain ultrasonique, puis d'un ultra-turrax) la solution de bio-polymères (chitosane / alginate suivant la plage de pH d'application visée, en milieu aqueux neutre ou acide) avec la boue humide (35 % de matières sèches). Les bio-polymères sont ajoutés à une concentration finale de l'ordre de 18 g/L et la boue à une concentration finale de 90 g/L.

La phase de coagulation consiste à distribuer la solution légèrement visqueuse au travers d'une aiguille hypodermique (0.8 mm de diamètre intérieur) dans un bain de coagulation (spécifique des bio-polymères). La solution mixte de boue d'hydroxydes métalliques / bio-polymères aura été préalablement filtrée (de manière à retenir les éventuels agrégats d'hydroxydes métalliques). Il conviendra de procéder à la distribution / coagulation de la suspension le plus rapidement possible après la phase initiale de préparation afin d'éviter la décantation des particules d'hydroxydes dans le réacteur. Le bain de coagulation conduit à la neutralisation et/ou à la complexation des groupes réactionnels des bio-polymères.

La phase de rinçage est conduite en deux étapes en milieu aqueux ou acide (acide acétique 0.01 M) en fonction du bio-polymère utilisé. Le séchage est réalisé par échange de solvant (méthanol / eau) en 3 étapes successives avant séchage à température ambiante.

La figure 88 présente le schéma de montage permettant l'encapsulation de la boue sous forme de billes.



**Figure 88: Pilote d'encapsulation de la boue**

## Annexe 8: Linéarisation des isothermes de Freundlich et de Langmuir

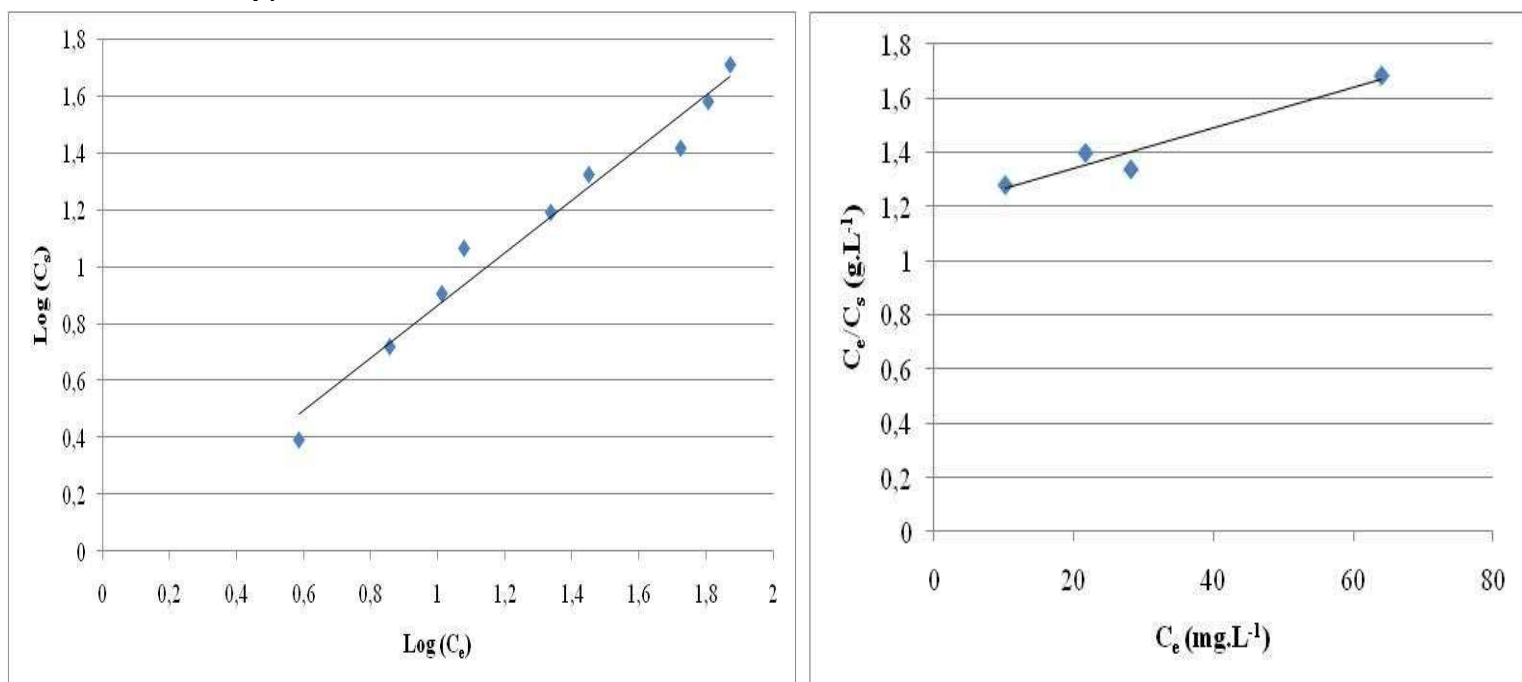


Figure 89: Linéarisation des isothermes de Freundlich (à gauche) et de Langmuir (à droite) de l'HDL 29

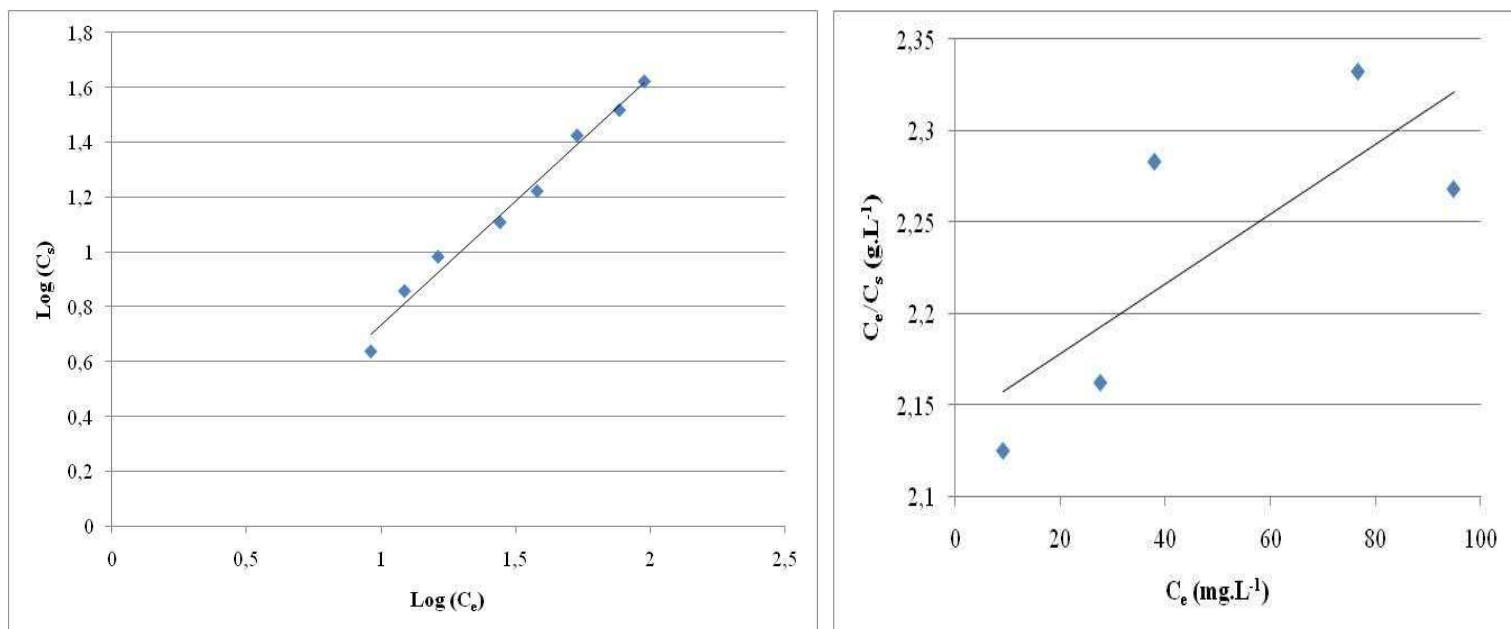


Figure 90: Linéarisation des isothermes de Freundlich (à gauche) et de Langmuir (à droite) de l'HDL 3

## Annexe 9: Extrait du tableau des termes classés en quatre niveaux principaux pour la caractérisation de la performance environnementale des techniques

Tableau 61 : Extrait du tableau des termes classés en quatre niveaux principaux pour la caractérisation de la performance environnementale des techniques

OBJECTIFS	Sous-objectifs	CRITERES	INDICATEURS	PARAMETRES	Qualitatif	Quantitatif
1. Performances environnementales MTD	Réduire à la source : - maîtrise des consommations - réduction en quantité des déchets générés en fin de chaîne - maîtrise des nuisances	Maîtrise des consommations  Capacité à réduire les volumes Capacité à utiliser des consommables de façon eco-efficaces (en harmonie avec les objectifs environnementaux)	Consommation d'eau	Débit, quantité d'eau par m² de surface traitée Volume d'eau utilisée - rendement de l'utilisation de l'eau		■
			Gain en consommation d'eau			
			Consommation d'énergie (combustible fossile et électricité)	Quantité utilisée - puissance (kwatt) - ampérage/dm² (perte par surface traitée)		■
				Durée de consommation		■
				Quantité de chacun des types d'énergie utilisés		■
			Consommation de Matières Premières	Quantité utilisée (kg) par m² de surface traitée Flux de matières perdues		■
			Utilisation de produits chimiques	Nature		■
				Toxicité		■
				Substitution ?	■	
		Maîtrise des nuisances  Capacité à limiter les nuisances	Niveau de bruit	Mesure du bruit		■
				Moyenne pondérée des niveaux de nuisances sonores sur le périmètre de l'installation		■
			Niveau d'odeur	[concentration] = facteur de dilution		■
			Niveau de nuisance olfactive	Indice de la nuisance olfactive à une distance donnée de l'installation.		■
			Nuisance visuelle	Intégration dans le paysage ? (couleur et nature des rejets + installation)	■	
		Pratiques de production plus propre peu coûteuses -  Efficacité des procédés - Maîtrise des procédés	Contrôle des intrants (matières premières et produits consommables)	Formulation des bains ?	■	
				Capteurs, vannes, compteur d'eau, □ ?	■	
				Identification de personnes pour mise en place d'actions correctives ?	■	
				Mise en place d'un plan d'action pour informer l'installation des performances et des déviations ?	■	
				Justification des écarts de performance par rapport à des valeurs de référence ?	■	
			Entrainement (l/m²)	$e = [(Cr - Cro) / (S * Cb)] * V$ Cb: [C] du bain de traitement (g/l) Cro: [C] du bain de rinçage à t=0 (g/l) Cr: [C] du bain de rinçage à t>0 (g/l) S: surface des pièces rincées entre t=0 et t>0 (m²) V: volume du bain de rinçage (l) l/m²/fdr		■
				Volume perdu par entrainement $W = 0,02A * ((a * p) / (t * d))^{(1/2)}$ W: volume retiré en cm³ A superficie de l'article en cm² a longueur verticale de l'article p la viscosité dynamique de la solution de traitement en poise (1poise=0,1 pascal seconde) t la durée de retrait en secondes d la densité de la solution de traitement		■
			Bonne utilisation des locaux ? L'atelier est il encombré ? (gestion des stockages)	Ratio surface / effectif (m²/tête)	■	
				Entretien de l'installation et des procédés ?	■	
			Taux de conformité dans le repérage des produits et des cuves	Nbre de cuves renseignés / nbre de cuves total		■
			Rapport de dilution (qualité des rinçages)			■

## Annexe 10: Association des 12 considérations aux critères et indicateurs d'évaluation des MTD

Tableau 62: Association des 12 considérations aux critères et indicateurs d'évaluation des MTD  
[Cikankowitz, 2008]

CRITERES	INDICATEURS	Considerations IPPC
<b>Maîtrise des consommations</b> Capacité à réduire les volumes Capacité à utiliser des consommables ecoefficaces	Consommation d'eau	[C9] (C9-b)
	Consommation d'énergie (combustible fossile et électricité)	
	Caractéristiques des Matières Premières et consommables	
<b>Maîtrise des nuisances</b>  Capacité à limiter les nuisances	Niveau de bruit	[C10]
	Niveau d'odeur	
	Niveau de nuisance olfactive	
	Nuisance visuelle	
Pratiques de production plus propre peu coûteuses -  <b>Efficacité des procédés</b>	Contrôle des intrants (matières premières et produits consommables)	[C9] [C1] [C3] [C10]
	Entrainement (l/m <sup>2</sup> )	
	Bonne utilisation des locaux ?	
	L'atelier est il encombré ? (gestion des stockage)	
	Rapport de dilution (qualité des rinçages)	
	Niveau de gestion des bains --> surdosage ?	[C2]
	Gestion des flux résiduaux	
	Niveau de prolongation de la vie utile des bains qui s'épuisent (durée de vie des bains)	[C3]
<b>Valorisation en interne des flux</b> Récupération, réemploi, réutilisation d'un matériau	Taux de valorisation interne	[C3]
<b>Contrôle ou maîtrise des rejets imprévus</b>	Rejets accidentels - écoulement de produits chimiques - renversement de cuves □	[C11]
<b>Traitement des rejets</b>	Caractéristiques des rejets	[C6] (C6-a)
	Niveau d'efficacité de la STEP	
	Indicateur de conformité des rejets	
<b>Gestion des effluents</b> (laforest, 1999, p.27) Capacité à limiter les émissions dans l'eau et dans l'air	Qualité des eaux résiduaux	
	Caractéristiques des émissions : - effluents liquides	
	Caractéristiques des émissions : - effluents gazeux (gaz, vapeurs, vésicules, particules)	
<b>Gestion des déchets</b>	Taux de valorisation des déchets	[C1] [C3]
	Caractéristiques des déchets - déchets solides	
	Indicateur d'intensité déchet	
	Caractéristiques des déchets	
<b>Caractéristiques du stockage de produits et manipulation de produits chimiques</b>	Dangerosité des substances	[C2]
<b>Acceptabilité du risque</b>	Identification des accidents	[C11]
	Probabilité d'apparition d'un accident ou d'un événement indésirable	
	Gravité d'un dysfonctionnement/ des impacts	
	Niveau de maîtrise	
<b>Performance technique</b>	Qualité de production	
	Fiabilité - robustesse	
	Flexibilité devant l'évolution des normes et des réglementations ?	
	Simplicité de fonctionnement	[C8]
	Expérience et savoir-faire industrielle	[C8] [C5]
<b>Performance financière</b>	Fiabilité économique	Introduction

## Annexe 11: Catégorie, considérations de l'annexe IV de l'IPPC et leurs indicateurs adaptés au secteur du traitement de surfaces extrait de Zéroplus (2009)

Tableau 63: Catégorie, considérations de l'annexe IV de l'IPPC et leurs indicateurs adaptés au secteur du traitement de surfaces extrait de Zéroplus (2009)

Category	IPPC Annex IV Considerations	Indicator
Environmental criteria	1. the use of low-waste machinery	% variation of solid waste generated as compared to the usual process
		% variation of waste containing hazardous substances as compared to the usual process
		% variation of wastewater generated as compared to the usual process
	2. the use of less hazardous substances	Variation of hazardousness <sup>7</sup> & quantity as compared to the current process
	3. the furthering of recovery and recycling of substances generated and used in the process and of waste, where appropriate	% of water reused or recycled as compared to the current process
		% of hazardous substances reused or recycled as compared to the current process
	6. the nature, effects and volume of the emissions concerned	% Emissions into air as compared to the current process
		% Emissions into water as compared to the current process
		Others emissions (noise, odours, etc.): variation as compared to the current process
	9. the consumption and nature of raw materials (including water) used in the process and energy efficiency	% of variation in fresh water consumption as compared to the current process
		% of variation in chemical inputs consumption as compared to the current process
		% of variation in the energy used as compared to the current process



Category	IPPC Annex IV Considerations	Indicator
		Energy used per unit of water treated
		Energy used per unit of reduced consumption of hazardous substance
Risk management criteria	10. the need to prevent or reduce to a minimum the overall impact of the emissions on the environment and the risks to it	Are additional measures needed to prevent or reduce to the minimum the overall impact of the emissions on the environment and the risk to it?
	11. the need to prevent accidents and to minimise the consequences for the environment	Are measures needed to prevent or reduce to the minimum the consequences for the environment?
Economic criteria	13. Investment return rate	Return rate of investment
	14. Operative cost saving	% of operative cost saving as compared to the current practice
Technical implementation criteria	4. comparable processes, facilities or methods of operation which have been tried with success on an industrial scale	Level of uncertainty associated to the technique effectiveness at industrial scale
	7. the commissioning dates for new or existing installations	Date since which the technique is available in the market on industrial scale / Date to which it is planned the technique will be available in the market on industrial scale
	8. the length of time needed to introduce the best available technique	Time needed for implementing the proposed application
State of the art criteria	5. technological advances and changes in scientific knowledge and understanding	Does proposed technique take into account technological advances and changes in knowledge and understanding?
	12. the information published by the Commission pursuant to Article 17(2), second subparagraph, or by international organisations	Is the technique in line with information published by the commission pursuant article 17 (2) <sup>8</sup> /or by international organizations?

N° d'ordre : 555 SGE

**Loïc PERRIN**

## **Feasibility of the valorization of pMHS as pollutant trapper ( $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ) and validation as BAT**

Speciality : Environmental Sciences and Engineering

Keywords : metal finishing, metal hydroxide sludge, sorption, Layered Double Hydroxide, Best Available Techniques

Abstract :

The metal finishing produces a significant quantity of metal hydroxide sludge (200 ktons) through precipitation treatment of their heavy metals charged liquid effluents. Generally, polymetallic sludge (without any majority species) are not given a great value because of their significant versatility in terms of metal content and are therefore sent in burying centers. This study refers to the promotion as adsorbent of these sludge to attach pollutants contained in industrial effluents. The pollutant of choice for this preliminary study is  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . A number of experimental parameters (chemical nature of the sludge, solid / liquid ratio, granulometry ) and two sorption methods (in stirring batch and in percolant batch) have been studied. It has been established that metal hydroxide sludge have significant adsorption capacities (elimination of up to 95 % of  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  after 20 minutes of contact), depending on the experiment conditions. Furthermore, lixiviation capacities turned out to be potentially significant (up to 50% of the adsorbed  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  is eventually released) according to the tested parameters. The sorption properties are compared to those of layered double hydroxides (LDH), that can be considered a perfect synthetic sludge. Similar adsorption capacities have been observed by comparison of the properties of these components (elimination of 95% of the initial  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ), however the lixiviation capacities of LDH in the tested conditions are 10% max. this study has been completed by the assessment of the Val-Boue process against Best Available Techniques. The conclusion of this comparative study of this process and the classic dechromatisation technique is that Val-Boue is an emergent technique, candidate for BAT.

N° d'ordre : 555 SGE

**Loïc PERRIN**

## **Faisabilité de la valorisation des BHpM comme piègeur de polluant ( $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ) et validation comme MTD**

Spécialité: Sciences et Génie de l'Environnement

Mots clefs : traitement de surfaces, boue d'hydroxydes métalliques, sorption,  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , Hydroxyde

Double Lamellaire, Meilleure Technique Disponible

### Résumé :

Le secteur du traitement de surfaces produit un tonnage important de boues d'hydroxydes métalliques (200 ktonnes) lors de la dépollution par précipitation de leurs effluents liquides chargés en métaux lourds. Généralement les boues polymétalliques (sans espèces majoritaires) sont très peu valorisées du fait de leur versatilité importante en teneur métallique et sont donc, pour la plupart d'entre elles envoyées en centre d'enfouissement. Notre étude concerne la valorisation de ces boues comme adsorbant afin de fixer les espèces polluantes contenues dans les effluents industriels. Le polluant choisi pour cette étude préliminaire est le  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . Différents paramètres expérimentaux (nature chimique de la boue, rapport solide / liquide, concentration du polluant, granulométrie, ...) ont été étudiés ainsi que deux méthodes de sorption (en batch agité et en batch percolant). Il a été montré que les boues d'hydroxydes polymétalliques ont de grandes capacités d'adsorption (jusqu'à 95 % d'élimination du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  après 20 minutes de mise en contact) selon les conditions expérimentales. De plus, il s'est avéré que les capacités de lixiviation peuvent être importantes (jusqu'à 50 % du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  adsorbé est relargué) selon les paramètres testés. Les propriétés de sorption ont été comparées à celles des hydroxydes doubles lamellaires (HDL), pouvant être considérés comme une boue synthétique parfaite. La comparaison des propriétés de ces composés ont permis d'observer des capacités d'adsorption similaires (95 % d'élimination du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  initial) tandis que les capacités de lixiviation des HDL dans les conditions testées sont d'au maximum 10 %. Cette étude a été complétée par l'évaluation du procédé Val-Boue au regard des Meilleures Techniques Disponibles. La conclusion de cette étude comparative de notre procédé au procédé de déchromatation classique est que Val-Boue est une technique émergente candidate aux MTD.